

平成24年度 博士学位論文

両親媒性ヘキサベンゾコロネン誘導体の
分子膜における分子配列・配向の制御と
機能発現に関する研究

宇都宮大学大学院 工学研究科

博士後期課程 システム創成工学専攻 3年

赤羽 千佳

第一章 緒言	1
第1節 研究背景	2
1-1 はじめに.....	2
1-2 有機薄膜太陽電池の原理.....	6
1-3 有機半導体分子の要求性能.....	10
第2節 変換効率向上を目指した既往の研究例	14
2-1 様々な接合界面を有するセル.....	14
2-2 新規化合物の探索.....	19
2-3 無機・金属ナノ構造の導入.....	21
第3節 本研究の目的および本論文の構成	28
第一章参考文献	31

第二章 電子ドナー型両親媒性HBC誘導体単成分単分子膜の構造と 光電流特性評価

第1節 序論	39
第2節 実験方法	41
2-1 Langmuir-Blodgett (LB) 技術.....	41
2-1-1 展開単分子膜 (Langmuir 膜)	41
2-1-2 固体基板上移行膜.....	42
2-2 試料作製.....	43
2-3 単分子膜構造のキャラクタリゼーション.....	46
2-3-1 ブリュースター角顕微鏡 (BAM) 観察.....	46
2-3-2 X線反射率法 (XR)	46

2-3-3	微小角入射 X 線回折法 (GIXD)	49
2-3-4	紫外可視 (UV-vis) 分光法.....	50
2-3-5	フーリエ変換赤外 (FT-IR) 分光法	51
2-3-6	原子間力顕微鏡 (AFM) 観察	51
2-4	面内の光電流測定.....	52
第3節	電子ドナー型両親媒性 HBC 誘導体 (HBC-TEG) 単成分単分子膜 構造評価	56
3-1	水面上 HBC-TEG 単分子膜の <i>in situ</i> 構造解析	56
3-2	固体基板上 HBC-TEG 単分子膜の構造解析	64
第4節	固体基板上電子ドナー型両親媒性 HBC 誘導体単成分単分子膜の 光電流評価	71
第5節	結論	73
第二章	参考文献	76

第三章 親水基構造の異なる電子ドナー型両親媒性 HBC 誘導体

	単成分単分子膜の構造と光電流特性評価	78
第1節	序論	79
第2節	実験方法	80
2-1	試料作製.....	80
2-2	単分子膜の構造評価.....	81
2-2-1	BAM 観察	82
2-2-2	XR 測定	82
2-2-3	固体基板上 UV-vis スペクトル測定.....	83

2-2-4	外部反射法 FT-IR スペクトル測定	83
2-3	面内の光電流特性評価.....	84
第3節	親水基構造の異なる化合物単分子の構造の比較	85
3-1	水面上の HBC-TEG 単分子膜と HBC-Ac-TEG 単分子膜の構造解析	85
3-2	固体基板上の HBC-TEG 単分子膜と HBC-Ac-TEG 単分子膜の構造 解析	89
第4節	親水基構造の異なる電子ドナー型両親媒性 HBC 誘導体単成分単分 子膜の光電流評価	94
第5節	結論	96
第三章	参考文献	98

第四章 電子ドナー／アクセプター結合型両親媒性 HBC 誘導体

	単成分単分子膜の構造と光電流特性評価	99
第1節	序論	100
第2節	実験方法	101
2-1	試料作製.....	101
2-2	単分子膜の構造評価.....	103
2-2-1	XR 測定	103
2-2-2	固体基板上 UV-vis スペクトル測定.....	103
2-2-3	外部反射法 FT-IR スペクトル測定	104
2-3	面内の光電流特性評価.....	104
第3節	電子ドナー／アクセプター結合型両親媒性 HBC 誘導体単成分	

単分子膜の構造評価	105
3－1 水面上の電子ドナー／アクセプター結合型 HBC 誘導体単成分単分子膜単分子膜の構造解析	105
3－2 固体基板上に移行した電子ドナー／アクセプター結合型 HBC 誘導体単成分単分子膜の構造解析	111
第4節 電子ドナー／アクセプター結合型両親媒性 HBC 誘導体単成分単分子膜の光電流量評価	118
第5節 結論	120
第四章参考文献	122

第五章 電子ドナー型 HBC 誘導体と電子ドナー／アクセプター

結合型 HBC 誘導体との二成分混合単分子膜の構造と光電流特性評価	123
第1節 序論	124
第2節 実験方法	125
2－1 試料作製.....	125
2－2 単分子膜の構造評価.....	127
2－2－1 XR 測定	127
2－2－2 AFM 観察	128
2－2－3 固体基板上 UV-vis スペクトル測定.....	128
2－2－4 外部反射法 FT-IR スペクトル測定	128
2－3 面内の光電流特性評価.....	129
第3節 電子ドナー型両親媒性 HBC 誘導体と電子ドナーと電子ドナー／	

アクセプター結合型誘導体の二成分混合単分子膜の構造解析	130
3-1 水面上の電子ドナー型両親媒性 HBC 誘導体と電子ドナーと電子 ドナー／アクセプター結合型誘導体の二成分混合単分子膜の構造 解析	130
3-2 固体基板上の電子ドナー型両親媒性 HBC 誘導体と電子ドナーと 電子ドナー／アクセプター結合型誘導体の二成分混合単分子膜の 構造解析	136
第4節 固体基板上の電子ドナー型両親媒性 HBC 誘導体と電子ドナーと 電子ドナー／アクセプター結合型誘導体の二成分混合膜の光電流値 の評価	145
第5節 結論	149
第五章参考文献	151
 第六章 結言	 152
 謝辞	 156

第一章

緒言

第1節 研究背景

1-1 はじめに

これまでの高度情報化社会を大きく支えてきたシリコン半導体を中心とした無機半導体デバイスに関して、その半導体製造技術や微細加工技術（ダウンサイジングまたはトップダウン）は、これまでに十分検討されてきており、その限界に達しているといわれている。それらの代替となるべく、近年ではフレキシブルかつ印刷プロセスで作製可能なデバイスの創製に関する研究開発が盛んに行われている。その作製技術には、様々な概念とアプローチが提案されている。現在、新規デバイス作製への第一歩として、フレキシブルな基板（例えばプラスチック基板）に、印刷法などの塗布型プロセスで作製する手段の開発が検討されている。ここでは塗布技術だけでなく、有機半導体などを分子レベルで集積・組織化させて構築していく分子ナノテクノロジーに関する技術開発が求められている [1]。あわせて、次世代の情報端末機器には、携帯性に優れている、使いやすい形状や大きさを有しているといった利便性に関する技術要素が、より重要視されるようになってきていることから、軽さ・薄さ・頑丈さ・形状の柔軟性・意匠性といった条件を満たすデバイスの開発が必須となり [2]、これらを兼ね備えた有機半導体を用いた有機薄膜素子の登場が待たれる。

ところで、薄膜は、材料科学の観点から見ると、単にその厚みが薄くなったバルク材料ではなく、まったく新しい物性や機能を有する材料と認識される。薄膜特有の性質の起源を Figure 1-1 にまとめる。固体表面は、バルクから見ると、全体が面欠陥とみなされ、また、原子結合状態や組成、そして構造がバルクの場合とは異なる。そのため、電気的、化学的、熱的特性が変化し、バルク固体とは異なった機能や性質を持ち、これを特に表面効果という [3]。有機分子の持つ機能を最大限に引き出すための最も現実的な形が有機超薄膜であり、具現化したものが有機超薄膜エレクトロニクスである。有機超

薄膜エレクトロニクスにおける製膜技術に対する要求は、基本的に以下の項目に集約される [4]。

- (1) 厚さが数 nm 以下の均質な膜が形成可能なこと
- (2) 高純度で高品質な超薄膜であること
- (3) 配列、配向制御して秩序構造を有する超薄膜が形成可能なこと
- (4) 分子レベルでの接合が形成されること
- (5) 面外方向、面内方向に人工的微細構造の形成が可能であること

有機薄膜エレクトロニクスのなかでも、近年最も注目されているのが、太陽電池である。もとより、太陽光エネルギーは、事実上無尽蔵の普遍的かつ、環境に優しいエネルギー源であり [5]、日本国内では、石油資源の枯渇を補うための新エネルギー源として位置づけられていた。しかし、現在では地球環境問題を解決する手段として、世界中で活発に研究が行われている [6]。それにも関わらず、実際に供給されている電力のうち、太陽光発電によるものの割合はかなり低い [7]。これは、現行の発電源には、コストと効率のバランスが及ばないためである。太陽エネルギーの潜在的な可能性を最大限に活用するためには、太陽電池製造のコスト低減と理論効率 [8] に比べて低い変換効率を向上させることが必須である。

Figure 1-2 には、三つの世代の太陽電池における製造コスト (ドル/m²) とその効率を示した [9]。現行の第1世代 (世代 I) の単結晶シリコン太陽電池の最高効率は、研究室レベルで 25 %、商業用で 18 % であり、実存の太陽電池の中では比較的高い変換効率が示されているが、理論変換効率 31 % には及ばないのが現状である [8]。また、製造コストが高いことも欠点の一つである。第2世代 (世代 II) には、アモルファスシリコン、ガリウムヒ素 (GaAs)、銅・インジウム・ガリウム・セレンを材料とする化合物 (通称

CIGS)、カドミウムテルル (CdTe) などの薄膜系太陽電池が当てはまり、変換効率は世代Ⅰより若干劣るものの、製造コストがかなり抑えられると期待されている。世代Ⅰ、世代Ⅱの太陽電池はともに、これまでに大面積化や低コストプロセスに関する多くの検討がなされ、商業ベースでの展開の段階に達しているが、それでもなお、従来の化石燃料のコストパフォーマンスには到底及ばず、安価かつ高性能な次世代型の太陽電池の開発が必要となる [10]。その次の第3世代 (世代Ⅲ) の太陽電池に分類されるのは、量子効果や異素材を積層するヘテロ多接合技術を用いたものであり、製造コストが世代Ⅱ並みで、理論変換効率 31% [8] をはるかに超える超高効率を有するとされる。これは、キャリア倍増やホットエレクトロンの取り出し、多接合・集光太陽光などの要素技術を用いるものであり、現在はまだ基礎研究の段階である [9]。

有機半導体分子の薄膜を活性層として用いた有機薄膜太陽電池 (Figure 1-3) は、軽量・安価・フレキシビリティ・大面積化が可能な、次世代の太陽電池候補として注目されている [10]。数 mm の厚さでかつこれまで考えられなかった形状のセルが提供出来る可能性があることから、外壁・窓など新たな場所への設置が可能となり、新規な利用法が創出されるものと期待される [11]。また、資源的制約がなく、環境負荷も小さい [12] ことから、現行の太陽電池までの効率が得られなくとも、使い勝手の良い可撓 (かとう) 性のあるユビキタス電源として利用が広がると考えられる [13]。現在は、有機薄膜太陽電池は、世代Ⅱの範疇を目指すべく、日々研究開発が盛んに行われており、製造コストなどは今後さらに低下する見込みであるが、世代Ⅲの要素技術を身につけ、高効率化のブレークスルーに成功すれば、世代Ⅲの太陽電池の仲間入りの可能性もある。



Figure 1-1 薄膜が有する特性の起源 [3]。

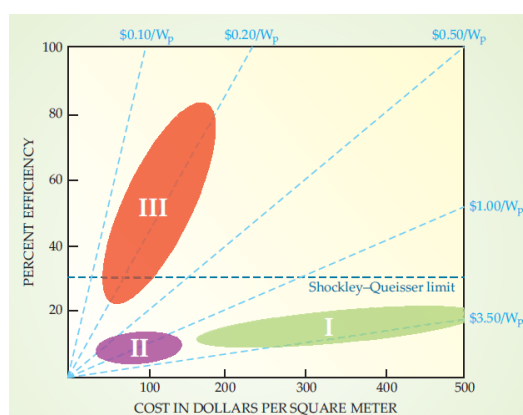


Figure 1-2 三つの世代（世代 I～III）の太陽電池における製造コスト（ドル/m²）とその効率 [9]。

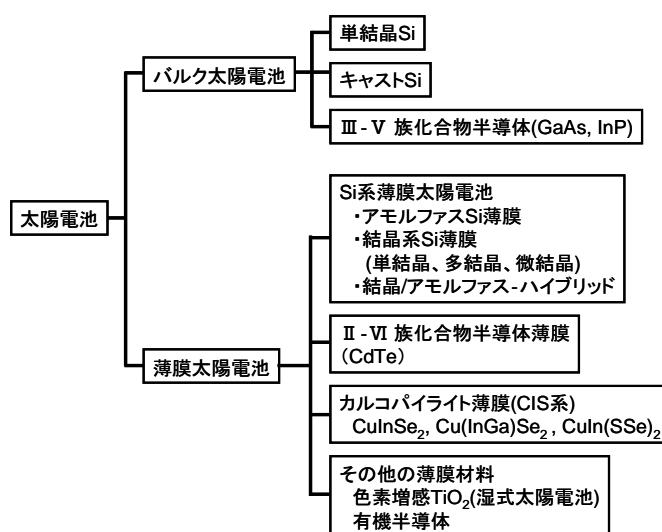


Figure 1-3 太陽電池の分類 [14]。

1－2 有機薄膜太陽電池の原理

太陽電池は光起電力効果を利用したものである。発電機構を説明するための簡単なエネルギーダイアグラムを Figure 1-4 に示す。基本的に太陽電池は p 型半導体と n 型半導体が接合した構造を持つ。p/n 界面付近には、電子もホールもない空乏層という領域が生じ、内蔵電界という強い電界が生じる [15, 16]。セルに光が照射されると、界面での電子とホールのペアの状態を経て、それぞれが電荷キャリアとなる。内蔵電界によって電子は n 型半導体側に、ホールは p 型半導体側に引きよせられる。これを光起電力効果という [17]。また、Figure 1-5 の有機薄膜太陽電池の断面図を用いて、電流発生のプロセスを、順を追って説明する [18, 19]。セルに光を当てると、主に電子ドナー分子が光を吸収して励起され、励起子が生成される (Figure 1-5 (a))。この励起子が電子ドナーとアクセプターの界面に移動し (Figure 1-5 (b))、そこで電子がドナーからアクセプターに移動して電荷分離状態を形成する (Figure 1-5 (c))。すなわち、電子ドナーは、電子をアクセプターに渡して、自身はカチオン(ホール)になるとともに (Figure 1-5 (d))、電子アクセプターは電子を受け取ってアニオンになる (Figure 1-5 (e))。ホールが透明電極側に、電子がもう一方の電極に流れることにより、外部回路に電流が流れ、太陽電池として機能する。光吸収によって生成した励起子をフリーな状態の電荷キャリアに解離させるためには、少なくともコンマ数 eV が必要であるといわれている [20, 21]。励起子結合エネルギー (≥ 0.2 eV) と励起子半径 (1 nm) を考えると、完全に解離させるためには、電場の強さ 10^6 V/cm 程度が必要である [22]。有機薄膜太陽電池の内部電場 ($\sim 10^5$ V/cm) は、有機半導体化合物の励起状態をイオン化するには不十分であり、これが有機系太陽電池の効率の低さの要因の一つとも言われている。

有機太陽電池の光電流は、隣接した電子ドナーとアクセプターの間の光誘起電荷分離反応によって発生する。電荷解離は、主としてドナーの励起のあとアクセプターの

LUMO への電子移動によって説明される。電子ドナーとアクセプター間の界面（ヘテロ接合）を作ること、エネルギー準位の差によるオフセットを作り出すことで、分離したキャリアがそれぞれの電極に到達するほうが、エネルギー的に安定になることから、太陽電池を稼働させるためには、この接合部が必須となる。これは、電荷分離と電荷の輸送が効率的に行われるデバイスを構築するための最も重要な課題である。電荷分離を最大化するための最も効果的な方法は、大きなヘテロ接合界面を形成させることであり、電子ドナーとアクセプターが徹底的に接触するような界面を作り出すことで、吸収された光子に対して最も効率のよい電子 - ホールペアの生成を達成できる。しかしながら、電子ドナーとアクセプターが完全に混合した状態というのは、電荷輸送の妨げとなる。理想的なバルクヘテロ接合構造は、電子ドナーとアクセプターの各相が途切れることなく、そのネットワークが互いに入り組んだ状態を指す。

太陽電池を評価する上で、最も重要な性能の一つである光電変換効率の算出方法を以下に示す [24]。

開放電圧 V_{oc} : 出力端子を解放した場合に発生している電圧（電流が 0 の時の電圧）

短絡電流 I_{sc} : 出力端子に負荷をかけずに短絡した状態で流れる電流（電圧が 0 の時の電流）

P_{in} : 入射エネルギー

V_{op} : 最適動作点における電圧

I_{op} : 最適動作点における電流

それぞれのパラメータは、セルの電流（電流密度）（ I ）－電圧（ V ）特性から読み取ることが出来る。なお、最適動作点とは取り出せる電力が最大になる点のことである（Figure 1-6）

変換効率 η : P_{in} に対する最大出力 $V_{op} \times I_{op}$ の割合で定義され、式 (1-1) のように表わされる。

$$\eta = \frac{V_{op} \times I_{op}}{P_{in}} \times 100 \quad \dots (1-1)$$

曲線因子 ff : $V_{oc} \times I_{sc}$ と $V_{op} \times I_{op}$ の面積比を示し、式 (1-2) で定義される。

$$ff = \frac{V_{op} \times I_{op}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad \dots (1-2)$$

式 (1-2) を用いて式 (1-1) を表すと、式 (1-3) のようになる。

$$\eta = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times ff}{P_{in}} \times 100 \quad \dots (1-3)$$

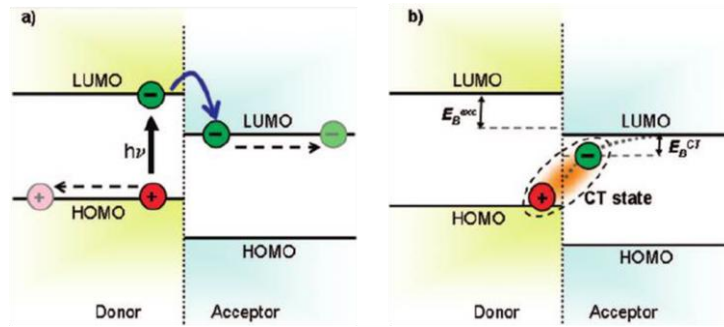


Figure 1-4 (a) ドナー／アクセプター界面における光励起の模式図と、
(b) 界面の電子-正孔ペアもしくは電荷移動（CT）状態の形成。
エキシトンとCT状態の一般的な結合エネルギーはそれぞれ E_B^{exc} と E_B^{CT} で表される [21]。

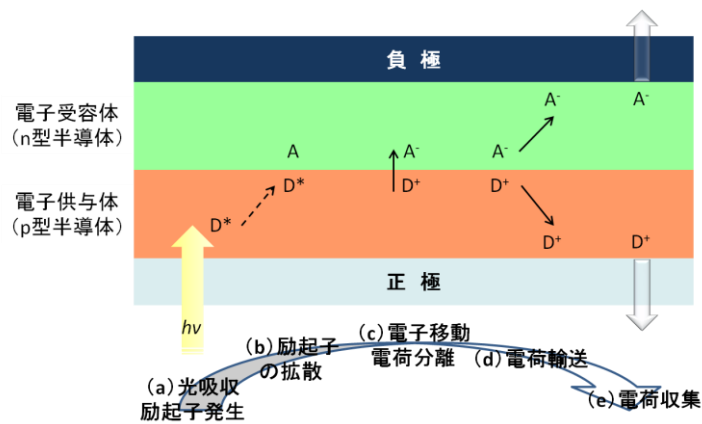


Figure 1-5 有機薄膜太陽電池セルの断面図でみる、
電荷キャリア発生から取り出しまでのしくみ [22]。

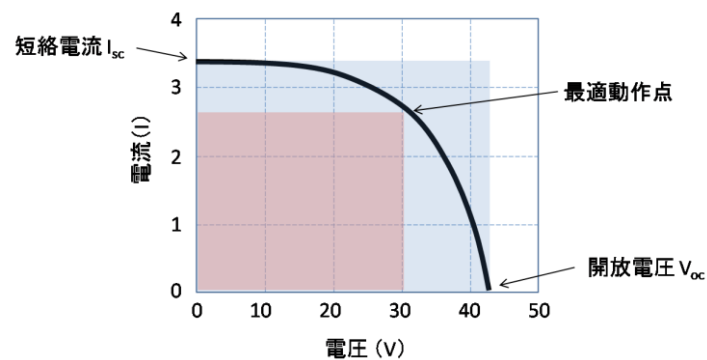


Figure 1-6 太陽電池の光照射下での電流（密度）－電圧特性 [24]。

1－3 有機半導体分子の要求性能

これまで、有機系太陽電池として様々な種類のものが報告されているが、比較的高効率とされていた湿式色素増感型と、有機薄膜を用いた固体の高分子塗布型の二つが主流であった。このうち、色素増感型太陽電池は、高価なルテニウム色素が必要であることや液相の封止が困難であることなど、実用化に向けて様々な問題を抱えている。一方、高分子塗布型有機薄膜太陽電池は、塗布などの溶液プロセスが適用出来ることから、シリコン系太陽電池に比べて、劇的に製造コストが下がる可能性を秘めている。しかしながら、高分子ゆえに、高純度の製品を得ることが困難であるばかりでなく、分子レベルの精密な構造制御が不可能であるという本質的な問題を抱えている。このタイプの太陽電池では、活性層部分の分子充填構造が明瞭に理解されておらず、性能向上の方針が立てにくいとされていた。実際、活性層（有機薄膜層）内、あるいは接合界面における化学構造、分子間自己組織化、モルフォロジーは、電氣的・分光的特性に大きな影響を与えることがよく知られており、構造と半導体特性の相関性を検討することは有機半導体の研究と応用にとっては必須である。その観点では、低分子系有機半導体分子を用いた有機薄膜太陽電池は、活性層内部の分子充填の制御・評価が比較的容易に行えるという利点を持つ。低分子系有機半導体分子の溶解性が低いことから、これまでは一般的に真空蒸着法で活性層が製膜されていたが、近年では、新規化合物の開拓や、半導体部分の周囲への置換基の導入などによって、その溶解性を改善させる研究・報告もなされており [25, 26]、今後、低分子塗布型有機薄膜太陽電池という分類の太陽電池の発展が期待される。

以下には、特に低分子系有機半導体分子に求められる項目を示した。

(1) π 共役系の重なり大きさ

低分子塗布型有機薄膜太陽電池の活性層に用いられるオリゴマーを含む低分子系有機半導体物質の電荷輸送機構は、ホッピング伝導が支配的であることはよく知られており、電荷は隣接する分子の π 表面の波動関数の重なり間を移動する。つまり、大きな π 表面を有する分子の方が有利となり、実際に、軌道間の重なりの増加によって、高い移動度を得られることが、これまでも報告されている [27-29]。したがって、優れた光導電特性を得るためには、特に低分子系有機半導体に関しては、薄膜内の分子の充填構造の制御が重要である。また、低分子系有機半導体は、不純物の含有量を 0.1 % 以下にすることによって、高い電荷移動度 ($10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) を示すということも述べられており [30, 31]、製膜条件を緻密に制御することで低分子系有機半導体の長所を最大限に引き出すことが出来る可能性が示されたと言える。

(2) 有機半導体分子の自己組織化能

(1) に示したように、 π 軌道間の大きな重なりを達成するためには、低分子系有機半導体の持つ自己組織化能が重要な役割を果たす。なかでも、ディスク状構造をもつ化合物は、ファンデルワールス力や多極子モーメント相互作用などによって、互いにスタックして、カラム状組織体を形成する傾向をもつ [32]。この分子組織体内では、電荷キャリアは、組織体の長軸方向つまりはスタック方向に沿って移動するので、電荷の効率的な一次元輸送をもたらす可能性がある [33]。また、ディスク状構造をもつ化合物は液晶相を形成するものも多く、相の種類が、電気的特性に直接的に影響を与えることが明らかになっている [34-36]。

(3) 有機半導体分子の有機溶媒への溶解性、取り扱いの簡便性

ディスク状化合物の一つであるフタロシアニン誘導体は p 型半導体として最もよく知られている。1986 年に Tang らによって初めてヘテロジャンクション構造が報告された [37] 際にも、銅フタロシアニンが用いられた。また Hiramoto らが報告した *P-I-N* 構造（後に詳しく記述）のセルでも、p 型半導体としてフタロシアニン誘導体が用いられており、有機薄膜太陽電池としては高い変換効率（およそ 4%）が示されている [38]。フタロシアニンと類似構造をもつポルフィリン誘導体も、注目されている半導体化合物の一つであるが、これらの化合物群はもともと有機溶媒への溶解性が低く、製膜は主として真空蒸着によって行われており、これに起因するコストと、不溶性化合物であることによる精製のコストが問題とされていた。また、ポルフィリン誘導体の一つであるテトラベンゾポルフィリンも、耐候性に優れた顔料として広く用いられており、低コストで容易に高純度精製が可能であるという利点を有しているが、その溶解性の低さから、真空蒸着型プロセスによる製膜が一般的であった。このような問題点を解決すべく、Aramaki らは有機溶媒に可溶なベンゾポルフィリン誘導体前駆体を報告している [25]。これは、低分子系でも溶液からの製膜が可能にしたことを述べたものであり、この分野の一つのブレークスルーが得られたと言える。低分子塗布型有機薄膜太陽電池を構成する化合物群として今後の発展が期待出来る。

(4) 精緻な分子設計

ヘキサベンゾコロネン (hexa-*peri*-hexabenzocoronene、HBC) とその誘導体は、ディスク状化合物の一つで、大きな共役系と有機物の中では高いホール移動度を示す化合物として注目されている [39]。上記の例と同様、未置換 HBC では溶解性が低かったものの、HBC 部位の周囲への側鎖導入によって、溶解性が改良されたことが報告されている [26]。さらに、2004 年に Hill らは、HBC を p 型半導体部位の核として、片側には疎

水基として2本のドデシル鎖、もう片側には、親水基としてフェニル基を介してトリエチレングリコール(TEG)鎖を付与した両親媒性の化合物を用いた [40]。この化合物を、テトラヒドロフランに溶解させ、加熱・冷却過程を経ることで二分子膜が巻き上がった状態で、チューブ状構造体を作製することができる。二分子膜内では、HBC 部位は面と面を合わせるようにスタックし、チューブの内側と外側の最表面は、TEG で覆われている [41, 42]。このチューブ内では、発生した電荷キャリアは、チューブの長軸に沿ってらせん状に移動することも報告されている。この化合物に関しては、分子構造を系統的に変化させた一連の化合物が報告されている [43-56]。これらの報告では、半導体部位が持つ潜在的な自己組織化能と、精緻な分子設計によって、巨視的かつ簡便な操作で、分子レベルでの秩序性のよい構造体形成のみならず、電荷の移動次元をも制御できることが実験的に示されている。

以上述べたように、有機半導体自身の持つ自己組織化特性のみを利用して、所望の構造体を形成させるためには、電子系、分子構造の観点からの緻密な計算が求められ、それを達成するためには高度な有機合成の技術を要する。したがって、有機半導体分子を能動的に制御できるような手法の登場が待たれる。

第2節 変換効率向上を目指した既往の研究例

有機薄膜太陽電池が多くの特長を持ちながらも、商業ベースで生産されない要因の一つに、光電変換効率の低さが挙げられる。このギャップを埋めるため、様々なコンセプトのもと、種々のアプローチがなされているので、以下にまとめる。

2-1 様々な接合界面を有するセル

(1) 低分子系平面ヘテロジャンクション構造 (Figure 1-7 (a))

1985 年に Tang らが銅フタロシアニン (CuPC) と 3,4,9,10-perylenetetracarboxyl-bisbenzimidazole (PTCBI) によるセルを報告し、セルのパフォーマンスがそれぞれ $I_{sc} = 2.3 \pm 0.1 \text{ mA/cm}^2$ 、 $V_{oc} = 0.45 \pm 0.02 \text{ V}$ 、 $ff = 0.69$ であることを述べている [37]。また、同論文は、現在では一般的となったセル内へのバッファ層の導入に関する初めての報告でもあり、励起子ブロック層として bathocuproine (BCP) が導入されている。その後、強い電子アクセプター能と高い電子移動度を持ったフラーレン (C_{60}) [57, 58] が登場し、光起電力セルになくてもならない存在となった。そして、Peumans らによって CuPC と C_{60} 組み合わせたヘテロジャンクション構造セルが報告されている [59]。励起子ブロック層を導入したヘテロジャンクション構造の効果は、 C_{60} を電子アクセプターとして用いたときに最もよく確認することが出来たと述べている [59]。

(2) 分子の自己組織化能を利用したバルクヘテロジャンクション構造 (Figure 1-7 (b))

電荷分離は接合部のみで起こるため、光吸収が p 型、n 型層の励起子拡散長の範囲内で起こらなければ、界面に到達する前に励起子が失活してしまう。そのため、前述までのバルクヘテロ接合型のセルでは、性能が制限されてしまう傾向にあった。なお、励

起子拡散長は、おおよそ 5–10 nm であると見積もられている [60-64]。また、薄膜を活性層とした場合は、入射した光子の一部分しか吸収することが出来ないことも、セル性能の低下につながる。さらに、有機層の薄さに由来する短絡や吸収損失も決定的なリスクとなりうる。

スピントートなどの溶液プロセスに適用可能で、かつ自己組織化する多くの低分子系有機半導体分子は、これまでに報告されており、そのうちの多くは、ファンデルワールス力、多極子モーメント相互作用、水素結合によって液晶相を形成する。これらの構造体は、有機光起電力セルとして用いるのに適したバルクヘテロ接合を形成する可能性があることで注目されている。以下にその例を示す。

ディスコティック液晶は、剛直な共役核とフレキシブルな側鎖を持っているディスク状化合物が互いに重なってスタックすることで形成される。Hexakis(hexylthio)-triphenylene (HHTT) はらせん状液晶相を形成することが報告されており、Time of flight 法と時間分解マイクロ波伝導性測定によって評価された移動度は、 $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった [33]。Figure 1-8 には、HHTTの移動度の温度依存性を示すが、相転移に伴う移動度の大きな変化が見られ、相状態、つまりは分子の秩序性の制御の重要性が改めて認識された結果であると言える。

ディスク状化合物を用いた最初の光起電力セルは、6置換のHBC（電子ドナー）と、*N,N'*-bis(1-ethylpropyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxdiimide (EP-PTCDI)（電子アクセプター）に関するものであった [65]。これらの二成分を相分離させた構造（バルクヘテロジャンクション構造に相当）と、積層させた二層構造（ヘテロジャンクション構造に相当）を比較した際、前者の方が優れた特性を示すことを報告した。筆者らは、これは大きな界面積が達成されたことに起因すると結論付けている。これ以外にも、工夫を凝らした多くの類似の研究が進行しており [66-68]、この分野は挑戦的課題が多く残されているが、今後の発展が期待出来る。

(3) *P-I-N* 構造を有する光電変換セル (Figure 1-7 (c))

P-I-N 構造は、Hiramoto らによって最初に報告されたもので、*p* 型層 (*P*) と *n* 型層 (*N*) の間に電荷発生 (intrinsic, *I*) 層を組み込んだ構造をとる。一般的に、光電変換セル内では、*p* 型と *n* 型半導体の境界で電荷分離が起こることで電荷キャリアが発生するが、共蒸着によって作製した *I* 層を組み込むことで、電荷キャリア発生活性点となる *P/N* 接触が大面積で達成されるため、非常に大きな光電流を得ることが出来る可能性がある [69, 70]。 *P-I-N* 構造の研究初期の段階では、*I* 層の製膜性が良好ではなかったため、光電変換効率の改善は見られなかった。ここでは、接合部分のラフネスが大きく影響することが報告されており、界面部分のコントロールの重要性が示されている [71]。

Maennig らは、ZnPc と C₆₀ からなる *P-I-N* 構造セルに関する研究を行っている [72]。電子顕微鏡写真と電子回折像から、もともと ZnPc と C₆₀ はそれぞれ単独で、結晶、多結晶状態をとっていたが、*I* 層としての共蒸着層ではそのような秩序構造を観察することが出来なかったことを報告している [72]。これは電荷分離には不利であるため、*I* 層を共蒸着ではなく、ドナーとアクセプターの超薄膜の交互積層によって作製したところ、*I* 層の膜の結晶性が向上していることが分かった。その結果、高い V_{oc} と ff 値、さらには共蒸着のものより高い I_{sc} が得られている。

(4) 超階層ナノ構造セル (直立超格子構造、相互貫入構造「カラム／キャニオン構造」)

(Figure 1-7 (d))

本来、テトラベンゾポルフィリン (BP) は、有機溶媒に難溶であることから、製膜には真空蒸着法が用いられていた。しかし、Matsuo らは、有機溶媒に可溶性 BP 前駆体の薄膜を作製し、加熱処理を施すことで BP の薄膜が得られることを報告している [73]。また、この報告内では新たに開発した電子アクセプターである新規 C₆₀ 誘導体 silylmethyl [60] fullerene (SIMEF) を用いて、光電変換素子にとって最も理想とされる超階層ナノ

構造をもつ、世界初の低分子塗布型有機薄膜太陽電池を開発した。超階層ナノ構造とは *P-I-N* 構造の一種ではあるが、Figure 1-7 (d) に示すように、特に *I* 層がそれぞれ *P* 層、*N* 層まで連続した相を成し、界面が電極と垂直になるような構造を指す。それまで低分子材料では困難であるとされていた塗布法によって、このような構造のセルを構築することに成功し、さらには変換効率 5.2 % が達成された。低分子材料の精緻な分子設計のもと、電子ドナー／電子アクセプターの界面構造をデザインするという有機薄膜太陽電池の設計指針が示されたと言える。

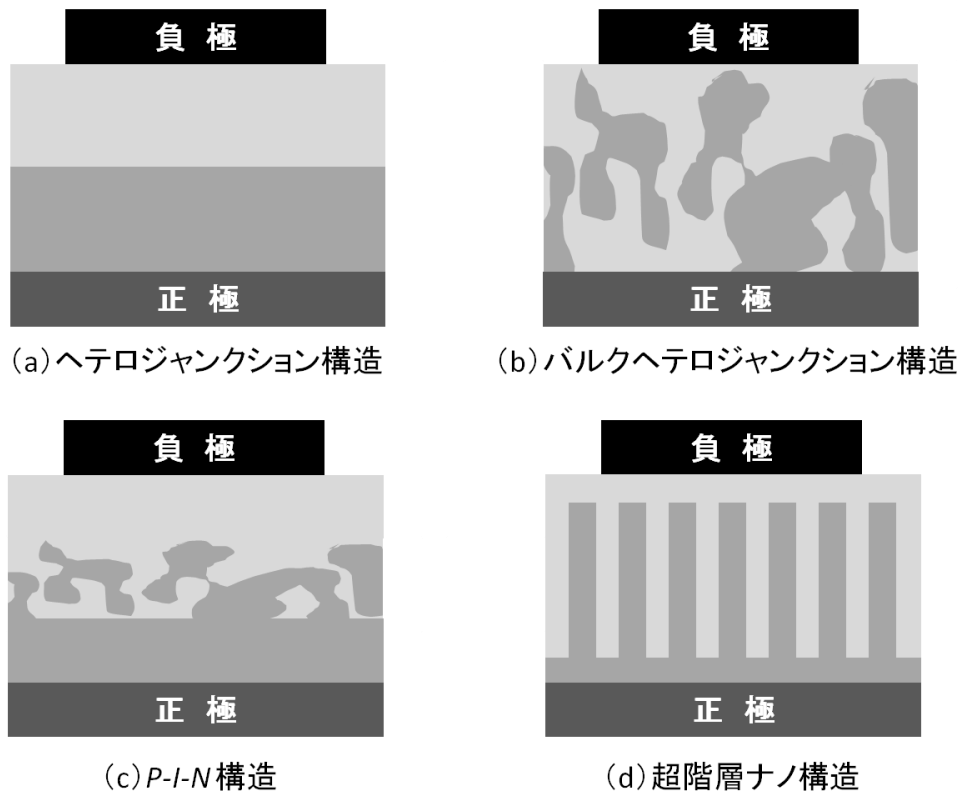


Figure 1-7 様々な界面構造を有する光起電力セルの模式図。

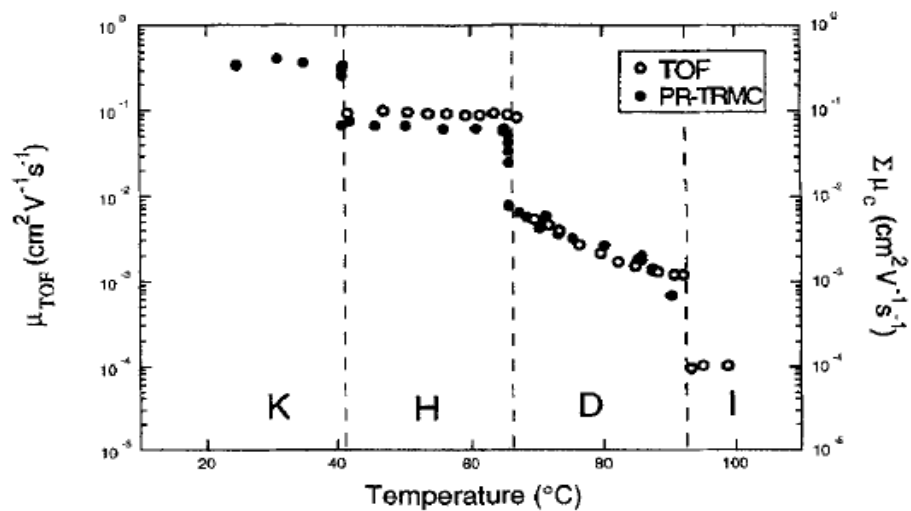


Figure 1-8 Time of flight 法、PR-TRMC 法を用いた、HHTT の温度変化に伴う移動度の変化 [32]。

2-2 新規化合物の探索

(1) ナローバンドギャップポリマーの開発

2006 年ころから、 π 共役系高分子に電子不足部位を組み込み、分子内の電荷移動吸収に基づく長波長光吸収が可能な電子供与体が報告され始めた [74,75]。これらの化合物は一般的に広い波長域の光を吸収する特性があり、これを含むセルと、比較的短波長側に吸収を持つ化合物を含むセルをタンデム化することで、太陽光の幅広いスペクトルをより有効に活用出来る可能性がある。

(2) 電子ドナー／電子アクセプター結合型半導体分子の設計

先にも述べたように、効率の良い光電変換素子の構築の際には、電子ドナーとアクセプターの大きな界面を保つことが必要である [76]。しかしながら、電子ドナーとアクセプター部位は、それぞれに分かれてドメインを形成するよりも、互いに積み重なるようにスタックする傾向が強い。それが、電荷移動 (charge transfer, CT) 錯体をもたらす [77-79]、発生した電荷はトラップされ、再結合により消滅してしまう。

これらを踏まえ、Yamamoto らは、1 分子内にドナーとアクセプターをあわせ持つ電子ドナー／電子アクセプター型の HBC 化合物を合成し、それが自己組織化することで得られる光導電性ナノチューブを報告している [51, 80] (Figure 1-9)。ここでは電子アクセプター部位として 4,5,7-trinitro-9-fluorenone (TNF) が用いられた。この化合物のナノチューブ形成の主なドライビングフォースは、電子ドナーである HBC 間の強い π - π 相互作用である。このチューブは、二分子膜が巻き上がって形成されており、電子ドナーと電子アクセプターは空間的に離れた状態が自己組織化的に達成される。したがって、セルのパフォーマンスを低下させる要因の一つである CT 錯体の形成と、それによる電荷のトラップを回避することが出来たと考えられる。ナノチューブの電流 - 電圧特性が

らは、ダーク条件と光照射条件では、電流値が 10^4 オーダーも異なることが報告され、再現性も確認されている。また、素早い光応答性があることも示された。

さらに Yamamoto らは、光起電力セルとしての応用を踏まえ、電子ドナーであり、電子輸送の役割をも担う C_{60} [81-85] を親水基末端に付与した HBC 化合物に関しても報告している [47] (Figure1-10)。 C_{60} が嵩高い部位であるにも関わらず、この化合物のチューブ状構造体を作製することに成功している。この構造体の電界効果トランジスタ特性を評価したところ、スタックした HBC 層と C_{60} 層のそれぞれが p 型と n 型導体として振る舞うことが確認された。また、この HBC 化合物と、参考文献 [40] で Hill らによって報告された電子アクセプターを持たない HBC 誘導体との共集合ナノチューブを、組成を変えて作製し、そのキャリア移動度を調べたところ、 C_{60} を親水基末端に持つ化合物の組成が低いときには、電子移動が確認されなかった。これは、 C_{60} がナノチューブ表面でクラスター化し、電子輸送が可能となる C_{60} の連続相 (=キャリアパス) が確保されなかったためと推察している [47]。しかしながら、その組成が 60–75 % の時に、 V_{oc} が最大となり、筆者らはこの組成で電子輸送とホール輸送が最良のバランスを保ったことに起因すると結論している。この報告では、参考文献 [40] のナノチューブ構造体と C_{60} 誘導体である [6,6]-phenyl- C_{61} -Butyric Acid Methyl Ester (PCBM) の混合物と、共集合して形成されたナノチューブ系での特性評価を行ったところ、後者の方が優れた性能を示したことも言及している。電子ドナー／電子アクセプター型分子には、HBC と TNF あるいは、HBC と C_{60} の組み合わせ以外にも、オリゴチオフエン- C_{60} [86] やポルフィリン- C_{60} [87] に関する報告がなされている。

2-3 無機・金属ナノ構造の導入

(1) 電荷輸送媒体として金属の酸化物を利用

ナノ構造を有する無機化合物 TiO_2 を p 型半導体ポリマーと組み合わせることによって、広い界面積を作り出し、さらに TiO_2 が優れた電子輸送層としての役割を果たすことが報告されている [88]。

まず、ITO 基板上に下地となる平滑な TiO_2 膜を作製し、その上に TiO_2 ナノロッドを構築する。その上に活性層として poly [2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV) 溶液をスピコートしてセルを作製し、ナノ構造体の有無によるセル性能を比較したところ、ナノ構造を導入したセルの方が優れたパフォーマンスを示した [88]。

これらの挙動は、Figure 1-11 の模式図で説明することが出来る。

【Case i : 有機半導体層が薄い場合 (Figure 1-11 a, b)】

多くの励起子は、 TiO_2 と MEH-PPV との界面まで失活することなく拡散することが出来、膜厚の増加に伴う発生励起子の増加に従って、外部量子効率 (EQE) が増大する。

【Case ii : 平滑な TiO_2 での最適条件以上の場合 (Figure 1-11 c, d)】

ポリマー層の膜厚が増加するに従って、平滑な TiO_2 薄膜層をデバイスの EQE が減少する (c) とは対称的に、ナノロッド TiO_2 を有するデバイス (d) では、EQE の値は増加し続けることがわかる。これはおそらくナノロッド状の構造体の間で発生した励起子が電流に寄与しており、凹凸がある TiO_2 基板では励起子の効果的な捕集が可能になったためと考えられる。

【Case iii : TiO_2 のナノ構造体での最適条件以上の場合 (Figure 1-11 e, f)】

MEH-PPV 層の膜厚が増加するに従って、ナノ構造 TiO_2 を含むセルの EQE 値は徐々に減少し始める。この減少には主に二つの要因が考えられる。一つ目は、活性層が厚いと、背面電極からの反射光の寄与が減少し、励起子の発生量自体が減少するためであり、二つ目は、厚いポリマー層によって、電極で捕集される前に、トラップされる励起子の数が増加するためである。

このような無機構造の導入は、ナノ構造 TiO_2 以外にも ZnO でも報告され、こちらもデバイス性能の明らかな向上が確認されている [89]。

(2) 金属ナノ構造の組み込み

金属ナノ微粒子や構造体への光照射によって誘起される表面プラズモンを利用した光の局在や光電場増強など、光電場と構造体を強くカップリングさせて光を微小空間に束縛し、閉じ込める機能を有するナノ構造体が注目されている。それにより、光の回折限界をはるかに超えた数 nm の空間に光電場を局在化させることが原理的に可能となり、局在場においては入射光電場の $\sim 10^6$ 倍に及ぶ著しい光電場増強が誘起される。最近では、ナノテクノロジーの発展により、サイズや形状が均一な金属ナノ微粒子が化学的手法により合成・調製され、それらの金属ナノ微粒子が示す光電場増強効果を利用し、高効率エネルギー変換系の構築や、センシング技術などへの展開が図られている [90]。

実際に有機薄膜太陽電池に組み込まれた金属ナノ構造を、Figure 1-12 に示す。

【a】 Ag ナノウェル構造 [91] は、直径 92 nm ラテックス球を配列させた基板上に、Ag を蒸着後、ラテックス球だけ取り除くことで作製することが出来る。その上にホール輸送層と活性層、電極を製膜することでセルを作製し、評価を行った

ところ、表面プラズモンに由来する吸収波長付近で分光感度特性 (Incident-photon-to-current conversion efficiency又はIPCE) が大きく改善されることが報告されている。

【b】 金属と電極を近接させると、短絡が懸念される。参考文献 [92] の金属ナノ粒子を組み込んだ例では、その短絡を防ぐため、金属ナノ粒子（ここでは Ag ナノ粒子）はホール輸送層中に組み込むこととし、さらに Ag を含んだホール輸送層と電極の間には高分子電解質薄膜を導入した。このセルにおいて、光電変換効率 3.05 % から 3.69 % への改善を確認することが出来、また、金属ナノ粒子の吸収波長よりも長波長領域での IPCE 値の向上も見られた。これらは、Ag ナノ粒子の表面プラズモンの効果によるものであると思われる。

【c】 Ag ナノプリズムを導入することで、励起状態が金属によってクエンチされるものの、長寿命電荷キャリアが増大すると報告されている [93]。また、ナノプリズムの密度を増加させると、ナノプリズムの消光ピークにより近い励起波長で、ポーラロン収率が増加することが報告されている [93]。同論文では、著者らは Ag ナノプリズムがプラズモン共鳴光アンテナとして機能しているものと結論付けている。

(3) 光学スペーサーの導入

チタンアルコキシドを前駆体とし、加水分解反応によって作製した光学スペーサー TiO_x の光起電力セルへの導入が報告されている (Figure 1-13) [94, 95]。光学スペーサーを挿入することによって、基板の法線方向に対して、電場強度が極大値を示す位置が移動する。電場強度が最大になる位置に活性層を作製すれば、活性層の光吸収は最大化

されることになる。活性層の厚さが 100 nm 以下の場合で、光学スペーサーの効果が非常に大きくなることが示され、特に 24 nm のときに効果が顕著に現れた [94]。その結果、AM1.5 (90 mW/cm²) 照射下では、TiO_x なしの場合では、 $I_{sc} = 7.5 \text{ mA/cm}^2$ 、 $V_{oc} = 0.51 \text{ V}$ 、 $ff = 0.54$ 、 $\eta = 2.3 \%$ であり、TiO_x が存在する場合は $I_{sc} = 11.1 \text{ mA/cm}^2$ 、 $V_{oc} = 0.61 \text{ V}$ 、 $ff = 0.66$ 、 $\eta = 5.0 \%$ であると報告されており、二倍以上もの増大が認められている [95]。

(4) セルのタンデム化

吸収波長域の異なる二種類以上の化合物を用いて、それぞれのセルを縦方向に積層したタンデム型セルとすることによって、幅広い太陽光のスペクトルに対応可能なセルを作製できることが報告されている (Figure 1-14) [96]。一つのセルは poly [2,6- (4,4-bis- (2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)]

(PCPDTBT) とフラーレン誘導体である PCBM、もう一方は poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) と [6,6]- phenyl-C₇₁ butyric acid methyl ester (PC₇₀BM) から構成される。

このセルの性能は、 $I_{sc} = 7.8 \text{ mA/cm}^2$ 、 $V_{oc} = 1.24 \text{ V}$ 、 $ff = 0.67$ 、 $\eta = 6.5 \%$ であり、それぞれ単成分セル以上のパフォーマンスが示された。また、このセル内には、光学スペーサーとして TiO_x が導入されているが、それによって電場強度が最大になる位置に活性層を作製することが可能になり、バルクヘテロ接合部分の吸収が増大することによって電荷キャリア発生が増加し、デバイスの性能の改善が見られたことが報告されている [96]。

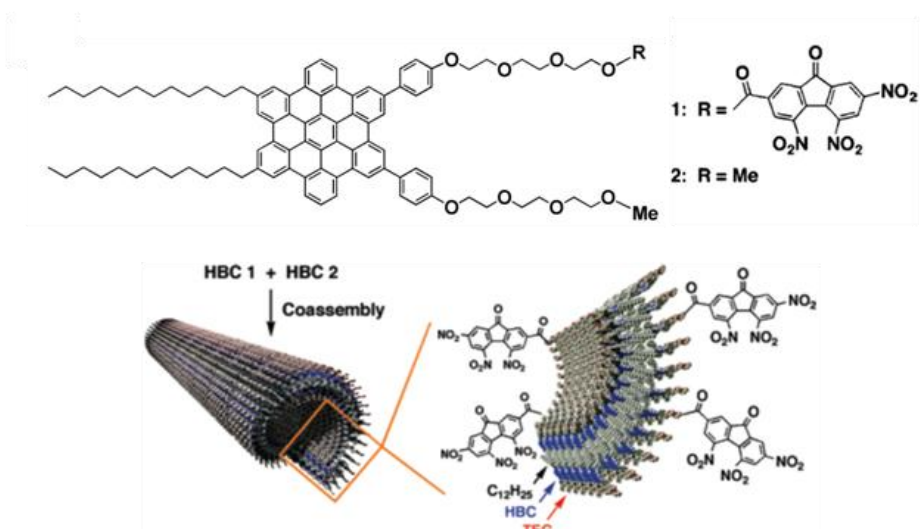


Figure 1-9 (上) 電子ドナーとして HBC、電子アクセプターとして TNF を有する両親媒性 HBC 化合物の構造式と、
(下) 電子アクセプター部位を持たない化合物と形成する共集合ナノチューブ構造体 [50,79]。

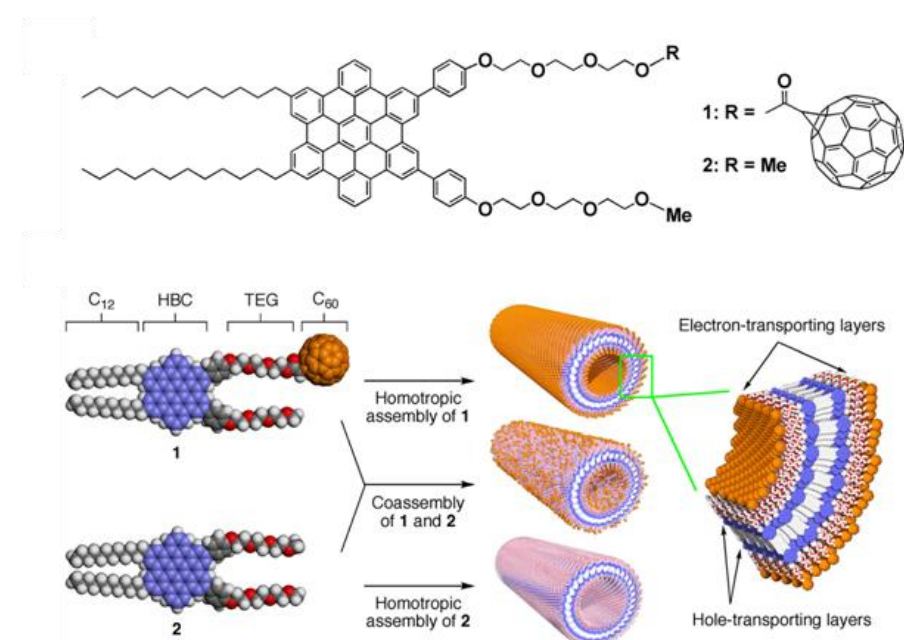


Figure 1-10 (上) 電子ドナーとして HBC、電子アクセプターとして C_{60} を有する両親媒性 HBC 化合物の構造式と、
(下) 電子アクセプター部位を持たない化合物と形成する共集合ナノチューブ構造体 [46]。

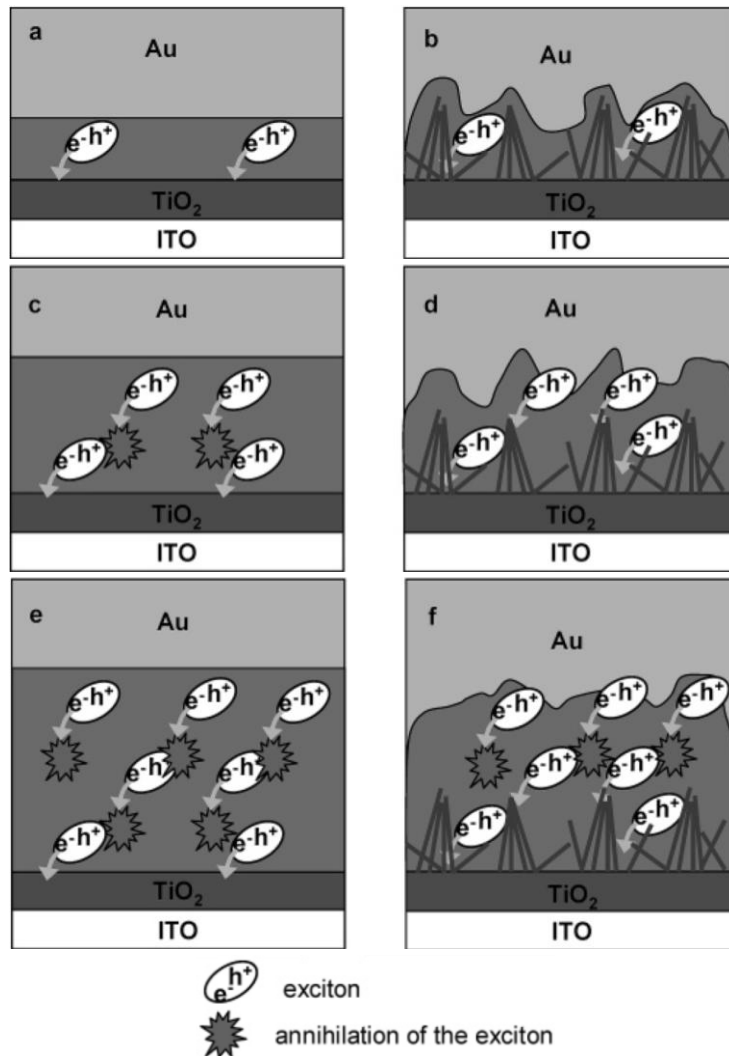


Figure 1-11 無機ナノ構造（例えば TiO_2 ）を組み込んだセル内の異なるナノ構造体におけるエキシトン挙動に対するポリマー層の厚さ依存性。
(a, c, e) 平滑な TiO_2 層、(b, d, f) TiO_2 ナノ構造体 [86]。

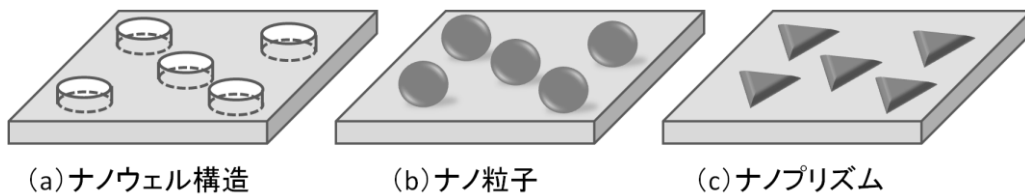


Figure 1-12 光起電力セルに導入された例のある金属ナノ構造 [91-93]。

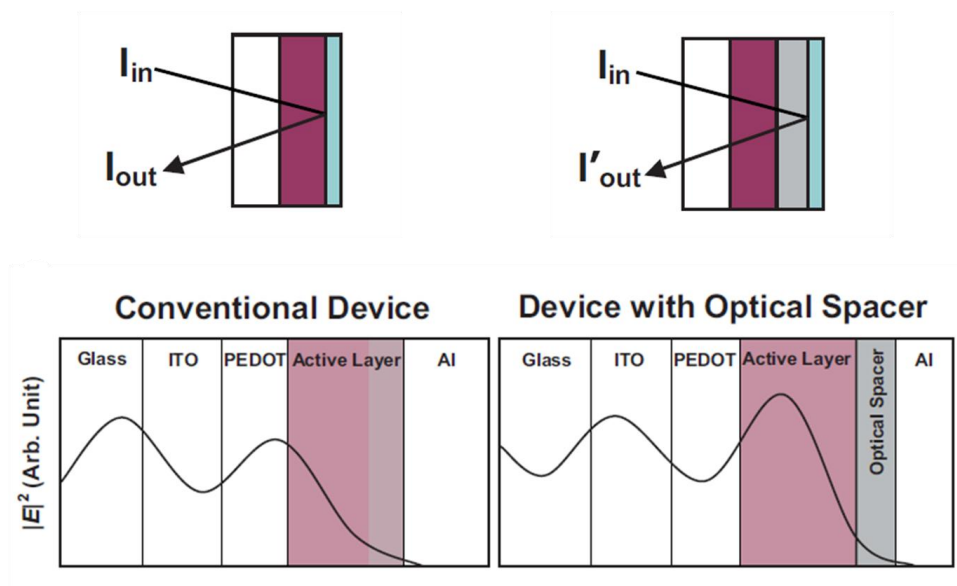


Figure 1-13 光学スペーサーTiO_x の導入とセル断面に対する電場強度の変化 [94, 95]

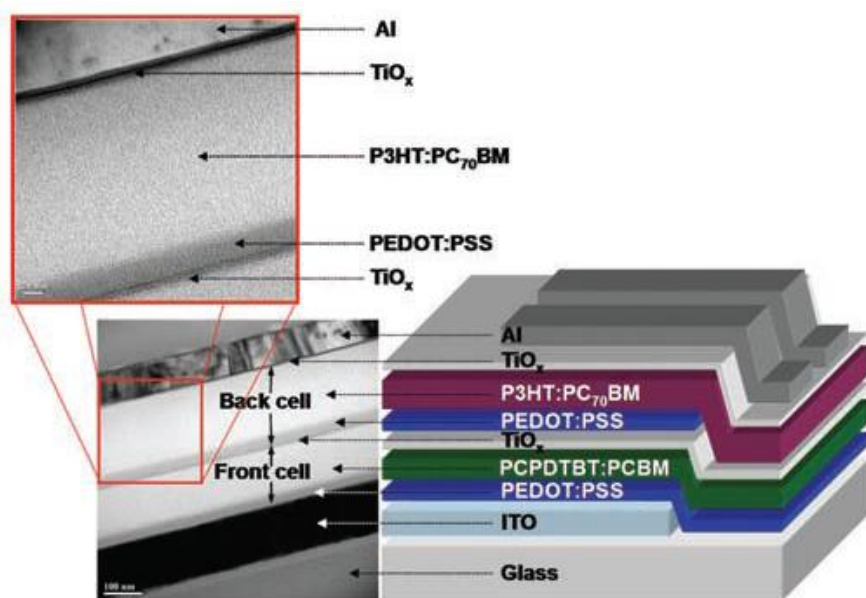


Figure 1-14 吸収波長域が異なる単セルを二つ組み合わせたタンデムセルの例 [96]

第3節 本研究の目的および本論文の構成

本章では初めに、有機薄膜太陽電池の位置づけを述べている。次に、有機薄膜太陽電池の原理、有機半導体分子の要求項目、続いて有機薄膜太陽電池に関する既存の研究について述べている。これまでの有機薄膜太陽電池に関する研究においては、高い量子効率・効率的な電荷分離が達成されるよう、分子の電子系や、システムのデザインをターゲットにした研究が行われてきた傾向にある。最近では、光を制御する手段として、光を閉じ込める性能を持つとされている金属ナノ構造、フォトニック結晶、微粒子共振器や、あるいは無機構造体との組み合わせによるハイブリット化などの新規な技術が組み込まれるようになっている [97]。新規な電子系をもつ化合物の開発や、光を制御する他因子を光電変換セルに導入することで、セル性能が改善される例が数多く報告されている。

その一方で、先にも述べたように、活性層内の分子の組織化構造の構築と配向・配列構造の制御もまた、今後の有機薄膜太陽電池の高効率化のカギとなる要素である。これらを制御することで、素子性能が向上するという報告はこれまでも存在するが、最近特に、このような制御の重要性が再認識されている。本論文ではその点に着目している。

シンプルなモデル系として、有機半導体の単分子膜を作製し、それに対する詳細な構造解析と物性の相関性に関する知見を得ることは、有機薄膜太陽電池を含む有機薄膜エレクトロニクス発展の一助となると考えられる。

本研究では、電荷輸送に有利とされる大きな共役系を持ち、高いホール輸送特性を示す HBC に両親媒性を付与した一連の化合物を用いて、活性層内の分子の配列・配向構造と光導電性の相関を理解することを目的とした。本研究で利用した化合物群の中には、電子ドナー（ここでは HBC）と電子アクセプターをあわせ持つものが含まれる。さらには、本研究では、実験対象である有機薄膜由来のシグナルを明瞭に得られるよう、ま

た、有機半導体分子を能動的に制御できるよう、Langmuir-Blodgett (LB) 法によって作製した単分子膜を活性層のモデル膜として研究を行った。

以下に、本論文の概要を示す。

第二章では、電子ドナー型の HBC 誘導体の単分子膜の水面上単分子膜 (Langmuir 膜) と、それを固体基板上に移行した単分子膜 (移行膜) の構造と光電流特性の相関に関する検討を行った。なお、水面上単分子膜の圧縮過程においては、ブリュースター角顕微鏡法 (Brewster Angle Microscopy : BAM) による巨視的な膜構造観察、シンクロトロン放射光を用いた *in situ* X 線反射率法 (X-ray reflectometry : XR)、*in situ* 微小角入射 X 線回折法 (Grazing incidence x-ray diffractometry : GIXD) による構造解析を行った。また、表面圧を変えて移行した単分子膜に関しては、紫外可視 (UV-vis) 吸収スペクトル測定、フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) スペクトル測定、固体基板上単分子膜の XR 測定を行った。また、これらに関して、光電流測定を行い、得られた光電流値と単分子膜構造との相関性を検討した。

第三章では、第二章で用いた化合物と、その親水基構造を一部変化させた化合物に対して Langmuir 膜と固体基板上移行膜の分子レベルでの構造と光電流発生量に関する比較検討を行った。Langmuir 膜の構造は、*in situ* XR 測定、移行膜の構造は、UV-vis スペクトル測定、FT-IR スペクトル測定、XR 測定によって評価した。

第四章では、第二章で用いた化合物の親水基末端に、電子アクセプター部位が結合した電子ドナー／アクセプター型両親媒性 HBC 誘導体の Langmuir 膜と固体基板上移行膜の構造解析と光電流特性について述べた。Langmuir 膜に関しては、シンクロトロン放射光を用いた *in situ* XR 測定法を用い、固体基板上移行膜に関しては UV-vis スペクトル測定法、FT-IR スペクトル測定法、XR 測定法を用いて分子レベルの構造解析を行った。

第五章では、第四章までの結果を踏まえ、電子ドナー型の両親媒性 HBC 誘導体と電子ドナー／アクセプター型両親媒性 HBC 誘導体の二成分混合単分子膜を作製し、膜構

造と光電流値に対する膜組成の依存性を検討した。その結果、全ての二成分混合単分子膜において電子ドナー／アクセプター型両親媒性 HBC 誘導体の混合モル分率が 0.05 – 0.10 のとき、光電流値発生量の最大値が得られることが示された。これに関して、Langmuir 膜の XR 測定、固体基板上単分子膜の UV-vis スペクトル測定、FT-IR スペクトル測定、XR 測定などによって明らかにされた膜構造の観点から考察を行った。

第六章の結言では、本論文の総括を記した。

第一章参考文献

- [1] 宮下徳治著,「特集に当たって」, 門脇孝子, 池田朋美編,『機能材料 特集 フレキシブルデバイス』, シーエムシー出版, 10月号, p. 5 (2009).
- [2] 鎌田俊英著,「有機薄膜トランジスタ」, 門脇孝子, 池田朋美編,『機能材料 特集 フレキシブルデバイス』, シーエムシー出版, 10月号, p. 15 (2009).
- [3] 白木靖寛著,「薄膜作製技術の歴史と意義」, 白木靖寛監修,『エレクトロニクス薄膜技術』, シーエムシー出版, 普及版第1刷, p. 6 (2008).
- [4] 岩本光正, 工藤一浩, 八瀬清志著,「有機超薄膜エレクトロニクス」, 培風館, 初版, p. 21 (1993).
- [5] 上原赫著,「有機薄膜太陽電池の課題と展望」, 門脇孝子編,『機能材料 特集 有機薄膜太陽電池の新展開』, シーエムシー出版, 6月号, p. 5 (2008).
- [6] 小長井誠編著,「薄膜太陽電池の基礎と応用ー環境にやさしい太陽光発電の新しい展開ー」, 太陽光発電技術研究組合監修, オーム社, 第1版第1刷, p. 2 (2001).
- [7] 資源エネルギー庁, 新エネルギー対策課,「再生可能エネルギーの固定価格買い取り精度について」, 2012年7月.
- [8] W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.*, **32**, 510 (1961).
- [9] G. W. Crabtree, N. S. Lewis, *Phys. Today*, **60**, 37 (2007).
- [10] 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 新エネルギー技術開発部
2030年に向けた太陽光発電ロードマップ (PV2030) 検討委員会「2030年に向けた光発電ロードマップ (PV2030)」, (2004).
- [11] 吉川暹, 佐川尚著,「超階層な構造をもつ誘起薄膜太陽電池」, 門脇孝子編,『機能材料 特集 有機薄膜太陽電池の新展開』, シーエムシー出版, 6月号, p. 17 (2008).

- [12] 吉田隆著, 「太陽エネルギー有効利用最前線」, エヌ・ティー・エス, 初版第 1 刷, p. 205 (2008).
- [13] 上原赫, 吉川暹 監修, 薄膜太陽電池の最新技術, シーエムシー出版, p. 1 (2005).
- [14] 小長井誠編著, 「薄膜太陽電池の基礎と応用ー環境にやさしい太陽光発電の新しい展開ー」, 太陽光発電技術研究組合監修, オーム社, 第 1 版第 1 刷, p. 3 (2001).
- [15] 桑野幸徳著, 「サイエンスシリーズ 太陽電池博士による 太陽電池もの知り博士になる本」, パワー社, 第 2 版, p. 33 (1993).
- [16] T. M. Clarke and J. R. Durrant, *Chem. Rev.*, **110**, 6736 (2010).
- [17] <http://www.tuat.ac.jp/~katsuaki/koganei.files/frame.html#slide0101.html>
- [18] 松尾豊著, 「有機薄膜太陽電池の科学」, 第 1 版第 1 刷, 化学同人, p. 101 (2011).
- [19] 松尾豊著, 「有機薄膜太陽電池の科学」, 第 1 版第 1 刷, 化学同人, p. 102 (2011).
- [20] I. H. Campbell, T. W. Hagler, D. L. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 1900 (1996).
- [21] S. F. Alvarado, P. F. Seidler D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, (1998).
- [22] B. A. Gregg and M. C. Hanna, *J. Appl. Phys.*, **93**, 3605 (2003).
- [23] 小長井誠編著, 「薄膜太陽電池の基礎と応用ー環境にやさしい太陽光発電の新しい展開ー」, 太陽光発電技術研究組合監修, オーム社, 第 1 版第 1 刷, p. 30 (2001).
- [24] <http://www.toray.co.jp/news/rd/nr090323.html>
- [25] S. Aramaki, Y. Sakai, N. Ono, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2085 (2004).
- [26] D. W. Breiby, O. Bunk, W. Pisula, T. I. Sølling, A. Tracz, T. Pakula, K. Müllen, M. M. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11288 (2005).
- [27] J. Cornil, D. Beljonne, J.-P. Calbert, J.-L. Brédas, *Adv. Mater.*, **13**, 1053 (2001).
- [28] G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16866 (2005).
- [29] O. D. Jurchescu, J. Baas, T. T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3061 (2004).
- [30] Z. Bao, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 4108 (1996).

- [31] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw, *Nature*, **401**, 685 (1999).
- [32] P. Herwig, C. W. Kayser, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.*, **510**, 8, (1996).
- [33] C.-y. Liu, A. Fechtenkötter, M. D. Watson, K. Müllen, A. J. Bard, *Chem. Mater.*, **15**, 124 (2003).
- [34] A. M. van de Craats, J. M. Warman, Matthijs R de Haas, D. Adam, J. Simmerer, D. Haarer, P. Schuhmacher, *Adv. Mater.*, **823**, 8, (1996).
- [35] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, **14**, 3 (1993).
- [36] H. Bengs, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, H. Ringsdorf, K. Siemensmeyer, *Liquid Crystals*, **15**, 565 (1993).
- [37] C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 183, (1986).
- [38] T. Taima, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, K. Saito, K. Yase, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 6412 (2004).
- [39] A. M. van de Craats, J. M. Warman, A. Fechtenkötter, J. D. Brand, M. A. Harbisona, and K. Müllen, *Adv. Mater.*, **11**, 1469, (1999).
- [40] J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimamura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, and T. Aida, *Science*, **304**, 1481 (2004).
- [41] J. Motoyanagi, T. Fukushima, A. Kosaka, N. Ishii, T. Aida, *J. Polymer Sci. A*, **44**, 5120 (2006).
- [42] J. L. Mynar, T. Yamamoto, A. Kosaka, T. Fukushima, N. Ishii, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 1530 (2008).
- [43] Y. Moritomo, K. Yonezawa, M. Ito, H. Kamioka, Y. Yamamoto, T. Fukushima, T. Aida, *Appl. Phys. Exp.*, **5**, 062401/1 (2012).
- [44] A. Saeki, Y. Yamamoto, Y. Koizumi, T. Fukushima, T. Aida, S. Seki, *J. Phys. Chem. Lett.*,

2, 2549 (2011).

- [45] Y. He, Y. Yamamoto, W. Jin, T. Fukushima, A. Saeki, S. Seki, N. Ishii, T. Aida *Adv. Mater.*, **22**, 829 (2010).
- [46] Y. Wakikawa, T. Ikoma, Y. Yamamoto, T. Fukushima, T. Aida, *Synth. Met.*, **160**, 275 (2010).
- [47] Y. Yamamoto, G. Zhang, W. Jin, T. Fukushima, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, T. Minari, K. Tsukagoshi, T. Aida, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **106**, 21051 (2009).
- [48] W. Jin, Y. Yamamoto, T. Fukushima, N. Ishii, J. Kim, K. Kato, M. Takata, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 9434 (2008).
- [49] T. Yamamoto, T. Fukushima, A. Kosaka, W. Jin, Y. Yamamoto, N. Ishii, T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1672 (2008).
- [50] T. Hara, K. Furukawa, T. Nakamura, Y. Yamamoto, A. Kosaka, W. Jin, T. Fukushima, T. Aida, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 034710/1 (2008).
- [51] Y. Yamamoto, T. Fukushima, Y. Suna, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, M. Taniguchi, T. Kawai, T. Aida, *Science*, **314**, 1761 (2006).
- [52] Y. Yamamoto, T. Fukushima, W. Jin, A. Kosaka, T. Hara, T. Nakamura, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, T. Aida, *Adv. Mater.*, **18**, 1297 (2006).
- [53] T. Yamamoto, T. Fukushima, Y. Yamamoto, A. Kosaka, W. Jin, N. Ishii, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14337 (2006).
- [54] W. Jin, T. Fukushima, A. Kosaka, M. Niki, N. Ishii, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8284 (2005).
- [55] J. Motoyanagi, T. Fukushima, N. Ishii, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4220 (2006).
- [56] G. Zhang, W. Jin, T. Fukushima, A. Kosaka, N. Ishii, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 719 (2007).

- [57] G. Priebe, B. Pietzak, R. Könenkamp, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2160 (1997).
- [58] T. D. Anthopoulos, B. Singh, N. Marjanovic, N. S. Sariciftci, A. M. Ramil, H. Sitter, M. Cölle, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 213504 (2006).
- [59] P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, **93**, 3693 (2003).
- [60] M. Popea, B. J. Braamsb, H. C. Brennera, *Chem. Phys.*, **288**, 105 (2003).
- [61] L. A. A. Pettersson, L. S. Roman, O. Inganäs, *J. Appl. Phys.*, **86**, 487 (1999).
- [62] M. Theander A. Yartsev, D. Zigmantas, V. Sundström, W. Mammo, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Phys. Rev. B*, **61**, 12957 (2000).
- [63] J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3120 (1996).
- [64] T. Stübinger, W. Brütting, *J. Appl. Phys.*, **90**, 3632 (2001).
- [65] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science*, **293**, 1119 (2001).
- [66] J. P. Schmidtke, R. H. Friend, M. Kastler, K. Müllen, *J. Chem. Phys.*, **124**, 174704 (2006).
- [67] X. Feng, M. Liu, W. Pisula, M. Takase, J. Li, K. Müllen, *Adv. Mater.*, **20**, 2684 (2008)
- [68] V. Palermo, E. Schwartz, C. E. Finlayson, A. Liscio, M. B. J. Otten, S. Trapani, K. Müllen, D. Beljonne, R. H. Friend, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, P. Samorì, *Adv. Mater.*, **22**, E81 (2010).
- [69] M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1062 (1991).
- [70] M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, *J. Appl. Phys.*, **72**, 3781 (1992).
- [71] C. Godoy, E. A. Souza, M. M. Lima, J. C. A. Batista, *Thin Solid Films*, **420 – 421**, 438 (2002).
- [72] B. Maennig, B. Drechsel, B. Gebeyehu1, P. Simon, F. Kozlowski, A. Werner, F. Li, S. grundmann, S. Sonntag, M. Koch, K. Leo, M. Pfeiffer, H. Hoppe, D. Meissner, N. S.

- Sariciftci, I. Riedel, V. Dyakonov, J. Parisi, *Appl. Phys. A*, **79**, 1 (2004).
- [73] Y. Matsuo, Y. Sato, T. Niinomi, I. Soga, H. Tanaka, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16048 (2009).
- [74] D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, *Adv. Mater.*, **18**, 2884 (2006).
- [75] J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, G. Li, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 16144 (2008). [76] J. J. M. Halls, J. Cornil, D. A. dos Santos, R. Silbey, D.-H. Hwang, A. B. Holmes, J. L. Brédas, R. H. Friend, *Phys. Rev. B*, **60**, 5721 (1999).
- [77] J. Luo, L. Zhang, J. Zhu, *Adv. Mater.*, **15**, 579 (2003).
- [78] C. A. Gueymard, D. Myers, K. Emery, *Solar Energy*, **73**, 443 (2002).
- [79] S. Ito, Md. Khaja Nazeeruddin, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Péchy, M. Jirousek, A. Kay, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **14**, 589 (2006).
- [80] Y. Yamamoto, T. Fukushima, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, N. Ishii, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 9276 (2007).
- [81] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **107**, 1324 (2007).
- [82] B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 58 (2008).
- [83] P. Peumans, S. Uchida, S. R. Forrest, *Nature*, **425**, 158 (2003).
- [84] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.*, **4**, 864 (2005).
- [85] G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **21**, 1323 (2009).
- [86] W. S. Li, Y. Yamamoto, T. Fukushima, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, H. Masunaga, S. Sasaki, M. Takata, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8886 (2008).
- [87] H. Yamada, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, T. K. Ahn, S. K. Kim, D. Kim, and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9129 (2003).

- [88] Q. Wei, K. Hirota, K. Tajima, K. Hashimoto, *Chem. Mater.*, **18**, 5080 (2006).
- [89] K. Takanezawa, K. Hirota, Q. S. Wei, K. Tajima, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7218 (2007).
- [90] 三澤弘明著, 「特集に当たって」, 門脇孝子編, 『機能材料 特集 プラズモニクスの新展開』, シーエムシー出版, 11月号, p. 6 (2009).
- [91] T. H. Reilly III, J. v. d. Lagemaat, R. C. Tenent, A. J. Morfa, K. L. Rowlen, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 243304 (2008).
- [92] S. S. Kim, S. I. Na, J. Jo, D. Y. Kim, Y. C. Nah, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 073307/1 (2008).
- [93] A. P. Kulkarni, K. M. Noone, K. Munechika, S. R. Guyer, D. S. Ginger, *Nano Lett.*, **10**, 1501 (2010).
- [94] P. D. Andersen, J. C. Skårhøj, J. W. Andreasen, F. C. Krebs, *Optical Materials*, **31**, 1007 (2009).
- [95] J. Y. Kim, S. H. Kim, H. H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **18**, 572 (2006).
- [96] J. Kim, K. Lee, N.E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, A.J Heeger, *Science*, **317**, 222 (2007).
- [97] 高木克彦, 大谷文章, 早瀬修二, 橋本和仁, 瀬川浩司, 矢作美紀子, 「光と界面がおりなす新しい化学の世界」, クバプロ, p 186 (2008).

第二章

電子ドナー型両親媒性 **HBC** 誘導体単成分 単分子膜の構造と光電流特性評価

第1節 序論

HBC とその誘導体は、強い π - π 相互作用によってスタックし、カラム状の分子組織体を形成することが知られている [1]。また、その分子組織体内では、電荷キャリアは HBC のスタック方向、つまりカラム状組織体の長軸方向に沿って移動するために、効率の良い伝導特性と高い異方性が報告されている [2]。HBC は本来、有機溶媒への溶解性が低く、薄膜作製の際には蒸着法が用いられていた。しかし近年では、HBC 周囲への置換基の導入によって、溶解性や自己組織化特性のチューニングが可能となっており [3,4]、有機薄膜エレクトロニクス分野の今後の発展が期待される。一方、有機半導体分子の持つ本来の特性を損なわずに、溶解性や自己組織化特性を制御するのは容易ではなく、精緻な分子設計と有機合成の高い技術が求められる。これらのことから、有機薄膜内での自己組織化構造を、より能動的で精密制御が可能な手法によって構築する必要がある。

本研究では、分子の配向・配列を連続的に制御出来る LB 法に着目した。LB 法では、はじめに、両親媒性分子を揮発性の有機溶媒に溶解し、清浄な水面上に滴下する。溶媒が蒸発した後に残る単分子膜を、可動式バリアによって二次元的に圧縮し、任意の表面圧や分子密度で固体基板上に移行する手法である。この方法では、分子が均一に配列した分子膜の作製が可能である。また、バリアによる圧縮という巨視的かつ簡便な操作により、膜分子の占有面積や配向・配列を連続的に変化させることができるという特長があり、物質の潜在的な自己組織化能や相互作用だけでは成し得ない集合体形成や機能発現の可能性がある。また、界面は、面内方向にはバルクの次元を持つが、面外方向には分子・原子の厚さしか持たない特異な場であり、界面におかれた分子が、自由空間では見られない構造体を形成し、機能を発現することも期待される。

本章では、電子ドナー型両親媒性 HBC 誘導体分子に LB 法を適用し、表面圧に依存した単分子膜内の分子の充填構造と、光電変換特性との相関を明らかにすることを目的

としている。第3節3－1では、水面上単分子膜のキャラクタリゼーションを行い、続いて3－2では、移行膜の構造を評価した。そして、第4節では、その移行膜に関して、固体基板上移行時の表面圧に依存した光電流特性を評価し、単分子膜構造と光電流特性の相関を調べた。

第2節 実験方法

2-1 Langmuir-Blodgett (LB) 技術

2-1-1 展開単分子膜 (Langmuir 膜) [5,6]

1 分子中に疎水基と親水基を有する両親媒性分子を揮発性有機溶媒に溶解させ、それを清浄な水面上に滴下し、溶媒が気化することで得られる水面上単分子膜を展開単分子膜 (Langmuir 膜) と呼ぶ。展開単分子膜において、展開溶液中の両親媒性物質の濃度が正確に分かっており、展開量と水面の面積が正確に測定できれば、1 分子が占める面積を知ることが出来る。温度一定の条件で、この分子占有面積と二次元の圧力の関係を表したのが表面圧 (π) - 分子占有面積 (A) 等温線であり、展開単分子膜の最も基本的な物性として測定される。ここでの表面圧は、清浄な水面の表面張力と単分子膜に覆われた水面の表面張力の差を表している。膜が可動式のバリアで二次元的に圧縮されることで、分子占有面積を分子レベルで制御することが可能である。分子占有面積が小さくなるほど、単分子膜に覆われた水面の表面張力は下がるので、清浄な水面の表面張力との差が大きくなり、表面圧が高くなる。

π - A 等温線は、分子間力、分子のサイズ、親水基と下層水との相互作用の強さなど様々な因子を反映している。Figure 2-1 に代表的な π - A 等温線を示す。気体膜とは、膜内で分子がランダムな運動をする単分子膜のことであり、比較的 π が低く A が大きい。凝縮膜とは、分子間の凝集力が強く、分子が膜中で密に集合し、二次元の固体相として振舞う単分子膜のことであり、長鎖の飽和脂肪酸の単分子膜などでみられる。これは、ある分子占有面積まで圧縮されると急激に表面圧が上昇する傾向がある。膨張膜は、 A が大きいとき分子が水面の法線に対して大きく傾いており、圧縮すると分子が水面に対して

立ち上がるが、立体障害などのため凝縮膜の場合のような強い分子間力は示さず、分子が密に詰まらない単分子膜であり、凝縮膜よりもやや広がった π -A 等温線を示す。膜内の分子は流動的であり、二次元の液体状態とみなすことが出来る。

2-1-2 固体基板上移行膜

水面上単分子膜の表面圧を一定に保持した状態で、水面を横切るように固体基板を上下させ、水面上の単分子膜を転写したものを LB 膜と呼ぶ [7]。一般的に、水面側には親水基が配向しており、あらかじめ表面を親水処理した基板を水面上から引きあげると、一層だけ転写することが出来る。疎水処理を施した基板の場合には、基板を水面上から降ろし、そのまま引きあげると二分子膜の転写が可能になる。いずれの場合も、再度基板を上下させることで、その移動回数分だけ単分子膜を転写することが出来る [8]。

また、水面上展開単分子膜を固体基板上に移行する方法として、スクレーピングアップ法 [9] がよく知られている。この方法は、清浄かつ親水的基板を、下層水中に下層水表面と基板表面が平行になるようにあらかじめ浸漬させ、単分子作製後、基板が水面に対して平行な状態のまま引き上げるものである。この方法では、膜移行に伴って単分子膜が壊れるのを防ぐことが出来る。

2-2 試料作製

本章で使用した電子ドナー型両親媒性化合物（以下、HBC-TEG）の構造式を Figure 2-2 に示す。この化合物は、電子ドナーとして機能する HBC を核として、片側に疎水基としてドデシル鎖、またもう片方側には親水基としてフェニル基を介してトリエチレングリコール鎖を持つ。なお、この化合物は、共同研究者である山本洋平先生（筑波大学）、福島孝典先生（東京工業大学）に提供していただき、それ以上精製することなく用いた。また、この化合物の合成手順の詳細は、参考文献 [3] に記されている。展開溶媒としてクロロホルム（同仁化学）を用い、濃度約 2.5×10^{-7} mol/ml になるように展開溶液を調製した。

薄膜作製に際しては、KSV 製 Langmuir トラフを用い、下層水には、超純水装置 (ELGA, UHQ-2/PS) により作られた超純水（電気抵抗 $> 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$ ）を用いた。表面圧は白金製プレートを用いて Wilhelmy 法によって検出した。Langmuir トラフを超純水で満たし、循環水装置にて水面温度 20°C に制御した後、膜物質を含むクロロホルム溶液を水面上に展開し、クロロホルムの蒸発と膜の安定化のために 30 分放置した。その後、 $10 \text{ \%}/\text{min}$ にて目的表面圧に達するまで等歪圧縮し、一定圧制御モードに切り替え、単分子膜の安定化のために少なくとも 30 分間目的表面圧を保った。単分子膜が安定したことを確認してから LB 法によって水面上単分子膜を固体基板上に移行した。

また本章において、測定手法によって、3 種類の固体基板を使い分けた。まず、原子間力顕微鏡 (AFM) 観察、固体基板上 X 線反射率 (XR) 測定、光電流測定には、最表面が $2 \text{ }\mu\text{m}$ の酸化層で覆われたシリコンウエハ (TEMCO) を用いた。また、固体基板上単分子膜の紫外可視 (UV-vis) 吸収スペクトル法には、スライドガラス (松浪硝子工業) を使用した。さらには、固体基板上単分子膜の透過型 FT-IR 法に関しては、フッ化カルシウム (CaF_2) 基板 (ピアオプティクス) を用いた。シリコンウエハとスライドガラス

に関しては、適当な大きさに切った後、RCA 洗浄を施した [10]。ここで、RCA 洗浄とは、化学的に固体基板を洗浄する方法である。30–35.5 % 過酸化水素水（関東化学）と 28–30 % アンモニア水（関東化学）と超純水をそれぞれ 1 : 1 : 5 の体積比で混合した溶液中に、固体基板を浸漬させ、80 °C で 15 分間煮沸、その後、室温にて 15 分間の放冷を経て、超純水による洗浄を行うことで親水化基板とした。また、CaF₂ 基板に関しては、洗剤を使って表面を手でこすり洗いした後、アセトン（和光純薬）、クロロホルム（同仁化学）、ヘキサン（関東化学）、2-プロパノール（和光純薬）、エタノール（関東化学）、超純水を用いてそれぞれ 15 分間超音波洗浄した。

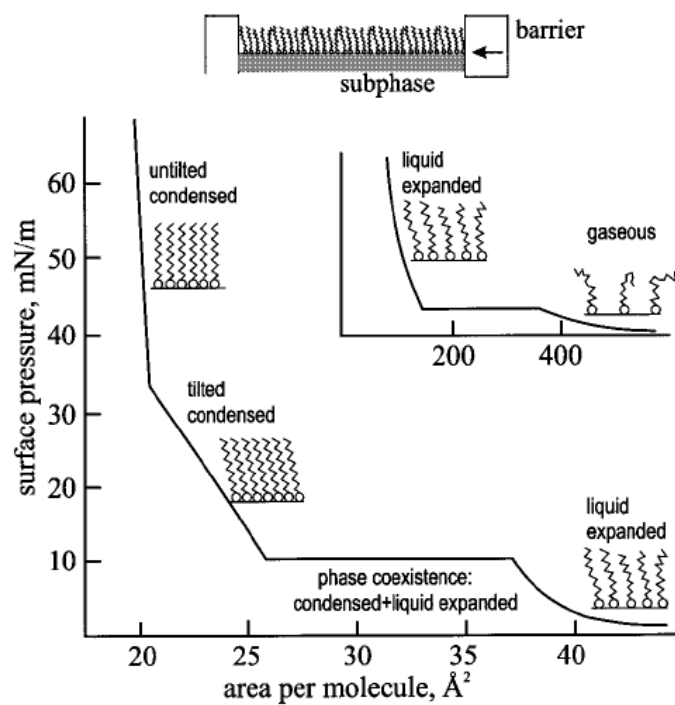


Figure 2-1 (上) Langmuir トラフの模式図と
(下) Langmuir 単分子膜の一般的な等温線 [11]。

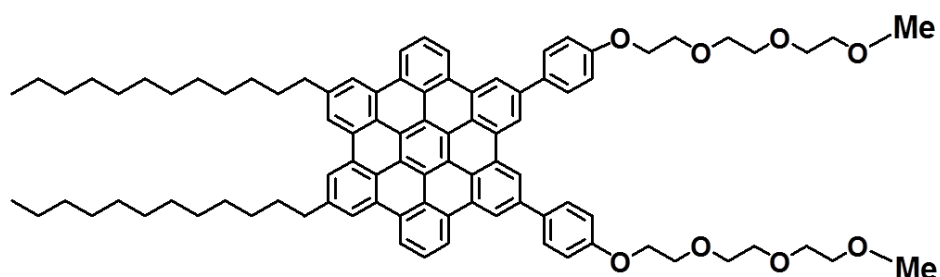


Figure 2-2 電子ドナー型両親媒性 HBC 誘導体 (HBC-TEG) の構造式。

2-3 単分子膜構造のキャラクタリゼーション

2-3-1 ブリュースター角顕微鏡 (BAM) 観察

π -A 等温線測定と同時に行われた BAM (Brewster angle microscope) 観察には、EP³-BAM (Nanofilm Technologie) を用いた。光源には固体レーザー ($\lambda = 532 \text{ nm}$) を用い、その際の入射角度は下層水表面に対して 36.9° とした。反射した光は CCD カメラによって検出した。観察サイズは $250 \times 200 \mu\text{m}^2$ とした。BAM 画像の補正は、単分子膜作製前 (清浄な水表面) の画像をあらかじめ撮影しておき、単分子膜作製後の画像からそれを差し引くことで行った。

2-3-2 X 線反射率法 (XR)

X 線反射率法 (X-ray reflectometry : XR) とは、薄膜・多層膜の深さ方向の内部構造、特に各層の膜厚、膜密度、界面のラフネスを非破壊的に求めることが出来る解析技術の一つである [12]。試料に特定波長の X 線を入射し、膜内部での反射・屈折・干渉した強度パターンを収集し、そのデータを解析することによって膜厚、電子密度、ラフネスを求めるものである。測定可能な薄膜の厚さは、測定条件にも依存するが、一般的に $1 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ である [12]。XR では、ミリメートルやセンチメートルといった広い面積での平均的な膜厚、密度、界面のラフネスを得ることが出来る。また、平坦であれば、試料の種類を選ばないことが XR の大きな特徴であり、金属膜から有機膜、液体表面や界面の評価も可能である。さらには不透明な試料でも解析が可能である。

反射率曲線は、X 線の入射角 (Figure 2-3(a)中の α に相当) を全反射臨界角以下の低角入射から数度程度まで変化させて、試料の反射 X 線強度を測定することで得られる

[13] (Figure 2-3(a))。その間、全反射領域では入射 X 線とほぼ同じ強度の反射光が観測される一方で、高角度になるに従って、その強度は急激に低下する。したがって、反射率を測定出来る範囲は、入射する X 線強度に大きく依存する。また、全反射近傍の低角度で X 線を入射すると、X 線が試料表面に広がるため、できるだけ幅の狭いビームを使うことが望ましい。さらに、XR 測定における 1° 以下の低角入射において、正確に試料表面への入射角度を制御するためには、平行性の高いビームが必要である。

本研究における *in situ* XR 測定に関しては、測定対象がたった 1 分子程度の厚みしか持っていないことに加えて、測定対象が常に揺らぎのある水面上に存在することから、研究室レベルの X 線源を用いて水面上単分子膜をその場測定することは容易ではない。そこで、本研究では高精度に *in situ* XR 測定を行うために、高強度、高光束密度、高平行度の SPring-8 BL37XU ビームラインのアンジュレーター光を利用している。Figure 2-4 には、SPring-8 BL37XU ビームライン実験装置概略図を示す。SPring-8 BL37XU ビームラインにおいて使用した X 線のエネルギーは、15 keV ($\lambda = 0.827 \text{ \AA}$) である。反射光は、二次元 X 線検出器 PILATUS によって検出された。

以下に、SPring-8 BL37XU ビームラインにおける実験手順を示す。

まず、実験ハッチ内の試料ステージの上に、水面温度制御用の循環水装置を取り付けた片手バリアの Langmuir トラフを設置した。このトラフでは、濾紙で作製したプレートによって表面圧を検出した。水面温度が 20°C になっていることを確認してから、クロロホルムに溶解させた膜物質を展開し、その後、外乱因子を避けるため、アクリルボックスをトラフにかぶせた。溶媒が蒸発した後、 20 mm/min の速度で圧縮し、所望の分子占有面積に達したところで圧縮をやめ、XR 測定を行った。なおペーパープレートを使用する際は、ターゲットを表面圧ではなく分子占有面積とした。一連の HBC 化合物群は、固体様の膜を形成するために、ペーパープレートのような軽量の検出プローブでは、表面圧が正確に観測できないためである。あらかじめ、 π -A 等温線から目的表面圧

に相当する分子占有面積を求めておき、単分子膜作製後の圧縮ではその目的分子占有面積に到達した時点でバリアをとめ、XR 測定を行った。入射角 (α_i) は $0.005 - 2.95^\circ$ ま で変化させて測定を行った。入射角は、以下の式を用いて波数ベクトル (q_z) に変換した。

$$q_z = (2\pi/\lambda)[\sin(\alpha_i) + \sin(\alpha_d)] = (4\pi/\lambda)\sin(\alpha) \quad \cdots(2-1)$$

得られた XR プロファイルは、 q_z に対してプロットした。ここで、 λ は用いた X 線の波長、 α_i は入射角、 α_d は反射角であり、ここでは $\alpha_i = \alpha_d = \alpha$ が成り立つ。

固体基板上単分子膜の XR 測定には、Smart Lab 薄膜評価用試料水平型 X 線回折装置 (Rigaku) を使用した。本測定では、検出器としてはシンチレーションカウンタを用い、X 線には CuK α 線 (1.541 \AA) を使用した。固体基板上単分子膜の測定範囲は、 $\alpha = 0 - 10.0^\circ$ 、($q_z = 0 - 0.71 \text{ \AA}^{-1}$) である。水面上単分子膜・固体基板上単分子膜共に、得られた反射率プロファイルは、ボックスモデルによってフィッティング解析を行った。ここで、ボックスモデルとは、界面における単分子膜が平坦でかつ均一な電子密度を持つ層の多層構造からなると仮定したモデルのことで、理論計算による反射率プロファイルと実験で得られたプロファイルをフィッティングすることにより、多層膜構造パラメータ (各膜の密度、膜厚、表面・界面粗さ) を精密化することで解析する。これらの解析は、Igor Pro 6.04 環境下での Motofit ソフトウェアを用いて行われた。Motofit ソフトウェア内では、電子密度の代わりに散乱長密度 (SLD、単位は \AA^{-2}) が用いられているが、電子密度 (単位は \AA^{-3}) とは以下の関係式が成り立つ。

$$\text{SLD} [\text{\AA}^{-2}] = \text{電子密度} [\text{\AA}^{-3}] \times 2.818 \times 10^{-5} [\text{\AA}] \quad \cdots(2-2)$$

ここで、 $2.818 \times 10^{-5} [\text{\AA}]$ は古典電子半径である。なお、XR解析にあたっては、下層（下層水あるいは固体基板）の電子密度を用いたが、水の電子密度は 0.335 \AA^{-3} （散乱長密度に換算すると、 9.45 \AA^{-2} ）とした。また、固体基板 XR 解析に関しては、表面の酸化層を基板情報として入力し、その電子密度は 0.671 \AA^{-3} （散乱長密度に換算すると、 18.9 \AA^{-2} ）とした。

2-3-3 微小角入射 X 線回折法（GIXD）

数10 nm 程度の厚みしか持たない有機薄膜に対するX線回折パターンを通常のX線回折法によって解析しようとする、基板からの反射が強すぎて有機薄膜からのシグナルが埋もれてしまう。この問題を解消する評価手法として開発されたのが、微小角入射X線回折法（Grazing incidence x-ray diffractometry : GIXD）である。入射されたX線は α_i に応じて、反射する成分と屈折して内部へ伝播する成分とに分かれる。ただし、 α_i が全反射臨界角 θ_c 以下の場合、屈折X線は表面数nmに局限され内部へ伝播出来ない。これをエバネッセント波と呼んでいる [14]。GIXDでは、このように θ_c 近傍の視射角でX線を入射し、検出器をFigure 2-3 (b)で示すように膜面内方向にスキャンすることにより測定を行う。この方法により、最表面における原子レベルの構造を観測することが出来る。このとき回折に寄与するのは、Figure 2-5（右）に示した表面に垂直な格子面である。また、検出器を面外方向に移動させることで、面外方向（Figure 2-5（左））に関する情報も得ることが出来る。この測定方法の場合も、XR法と同様、高強度、高光束密度、高平行度のX線が要求される。したがって、水面上単分子膜の*in situ* GIXD測定に関しては、DESYのBW1 アンジュレータービームラインにて測定を行った（Figure 2-6）。検出器には、半導体位置検出器を用いた。

DESY の BW1 アンジュレータービームラインでは、Langmuir トラフはあらかじめ上

部が開閉出来る試料ボックス内に設置されており、膜物質を展開後、ふたをかぶせることで外乱因子による影響を排除した。GIXD 測定の場合、溶媒が蒸発するまでの間、試料ボックス内をヘリウムガスで置換した。これは、試料からの微弱な回折光を明瞭に検出するため、かつ試料へのダメージの低減させるためである。溶媒蒸発後は、10 mm/min の速度で圧縮し、目的表面圧に相当する分子占有面積に達したところで圧縮をやめ、*in situ* GIXD 測定を行った。ここでの X 線のエネルギーは 9.5 keV であり、波長に換算すると 1.304 Å である。この測定での入射角は、全反射臨界角の 85 % とした。

GIXD 測定によって得られた回折プロファイルは、 Q_z と Q_{xy} を用いて示される。ここで、それぞれの値は下記の式を用いて求められる。

$$Q_z = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \alpha \quad \cdots(2-3)$$

$$Q_{xy} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \quad \cdots(2-4)$$

ここで、 λ は X 線の波長、 α は面外方向の検出角、 θ は X 線の入射面に対する膜面内の検出角度である。 Q_z と Q_{xy} からなる等高線プロファイルに現れるピーク位置から、後述の解析の式（本章第 3 節 3-1 に記載）を用いることで、単分子膜内の分子レベルの構造を解析することが出来る。

2-3-4 紫外可視 (UV-vis) 分光法

紫外可視 (UV-vis) 吸収スペクトル測定には、日本分光製の V-660 を用いた。クロロホルム溶液試料の測定の際には、石英セルを用いた。このセルは、使用する前にエタノールとクロロホルムで数回洗浄した。固体基板上単分子膜試料の測定では、基板として

スライドガラス（松浪硝子工業）を用いた。単分子膜を移行したスライドガラスを光路に対して垂直に立つようにサンプル側ホルダーにセットし測定を行った。溶液、固体基板上単分子膜のスペクトル測定の際、リファレンス側には、クロロホルムで満たした石英セルと、清浄なスライドガラスを設置した。スペクトル測定の際の操作範囲は 200–900 nm、走査速度は 400 nm/min とした。取り込み間隔とバンド幅は共に 0.5 nm とした。

2 – 3 – 5 フーリエ変換赤外 (FT-IR) 分光法

洗浄した CaF_2 上の単分子膜の FT-IR スペクトルは、Thermo Fisher Scientific 製の Magna-IR Spectrometer 8600 を使い、検出器は MCT デテクターを使用した。測定室内を、乾燥空気 (FT-IR パージガスジェネレーター 7 5 – 6 2 Balston、Parker) で数時間置換することで、スペクトルに対する空気中の水蒸気と二酸化炭素の影響を最大限に排除した。また、測定の積算回数は 500、分解能は 4 cm^{-1} とした。

2 – 3 – 6 原子間力顕微鏡 (AFM) 観察

固体基板上へ移行された膜の表面構造を、原子間力顕微鏡 (AFM) によって観察した。AFM 観察前に、単分子膜を清浄な固体基板上に移行した後、シリカゲルを入れたデシケーター中で少なくとも一晩乾燥させた。本研究における AFM 観察は、SII ナノテクノロジー株式会社製の E-sweep を用いて、タッピングモードにより行った。観察には、SI-DF20 ($f = 128 \text{ kHz}$ 、ばね定数 14 N/m) のカンチレバーを用いた。

2-4 面内の光電流測定

面内の光電流測定を行うにあたって、使用した装置と周辺機器一式の概略図を Figure 2-7 に示す。測定の前に、単分子膜を移行したシリコンウエハにメタルマスクをかぶせ、その上から金を蒸着することで電極を得た。金電極は、30 – 40 nm の厚さになるように蒸着した。なお、光電流測定には、楕形電極（電極数 20 本、ギャップ幅 100 μm 、電極の重なり 2.5 mm）を使用した（Figure 2-8）。電極作製後、試料を真空チャンバー内に設置し、おおよそ 2×10^{-5} mbar になるまで減圧した。その後、検出プローブを金電極上に接触させ、一定電圧（+ 5 V）を印加した状態で、ランプ照射の ON/OFF を切り替えることで電流–時間プロファイルを得た。光源にはキセノンランプ（朝日分光製ハイパワーキセノン光源（300 W））を用い、測定には 30 % の強度で使用した。試料には、赤外カットフィルターを通してから照射した。なお、光電流測定には KEITHLEY 4200 を用いた。

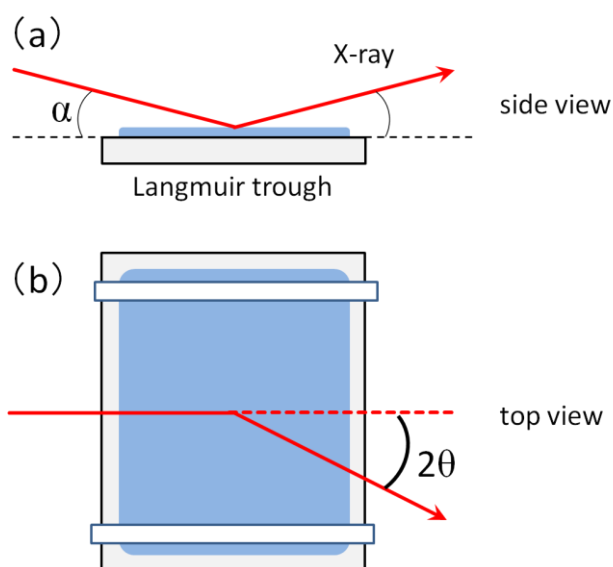


Figure 2-3 (a) X 線反射率 (XR) 測定 の 概 念 図 (側 面 図) と、
(b) 微 小 角 入 射 X 線 回 折 (GIXD) 測定 の 概 念 図 (上 面 図)。

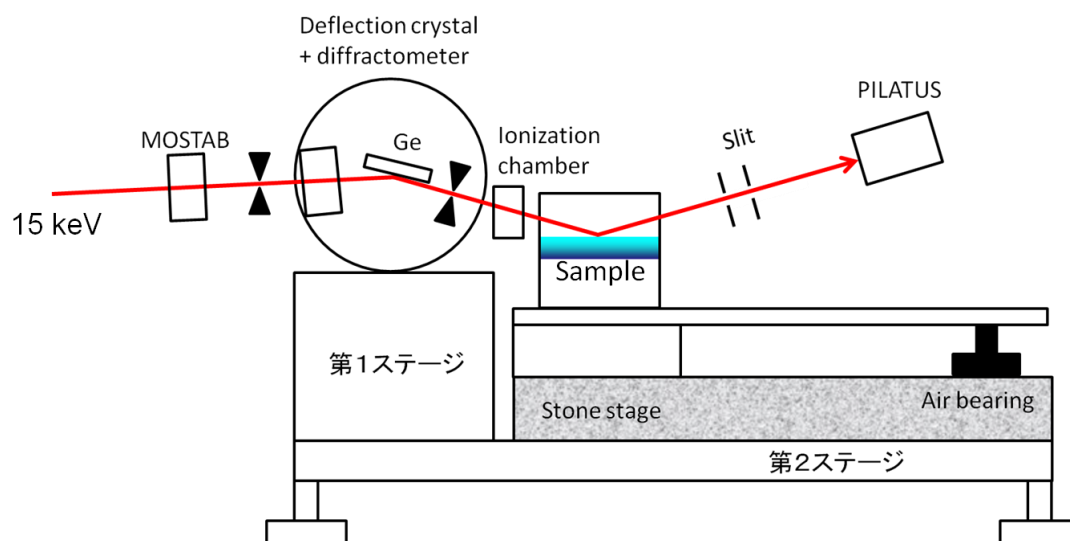


Figure 2-4 SPring-8 BL37XU ビームラインにおける XR 測定装置概略図。

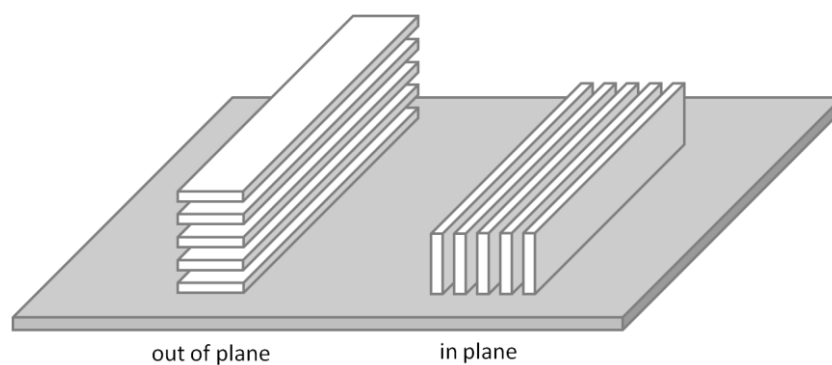


Figure 2-5 X線回折技術によって検出可能な格子面。
(左) 面外 (右) 面内

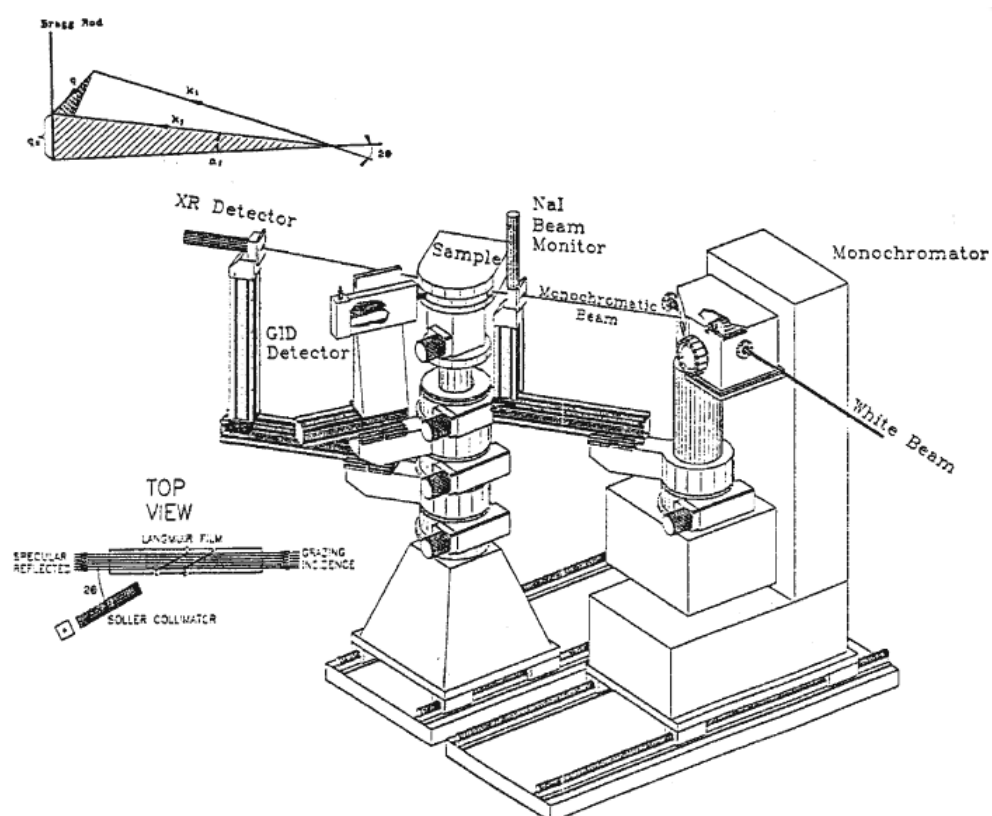


Figure 2-6 DESY BW1 における GIXD 測定のための装置概略図 [15]。

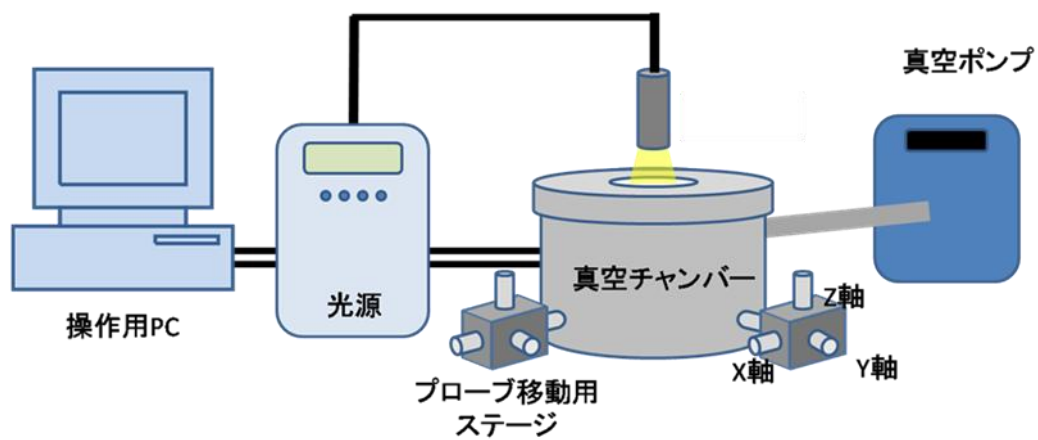


Fig. 2-7 光電流測定装置と周辺機器の概略図。

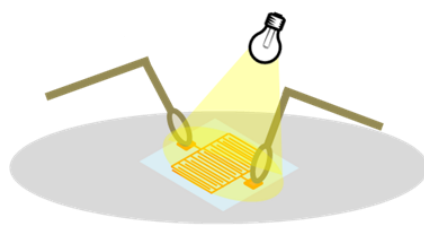
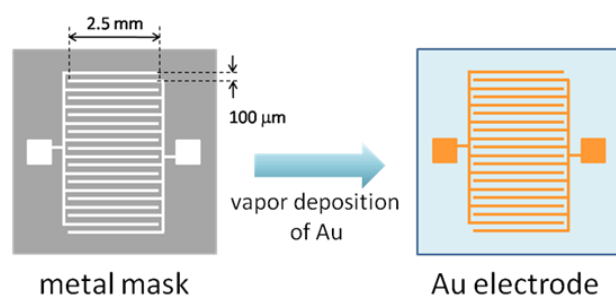


Fig. 2-8 (上) 金電極作製用メタルマスクと (下) 光電流測定のイメージ。

第3節 電子ドナー型両親媒性 HBC 誘導体 (HBC-TEG) 単成分単分子膜構造 評価

3-1 水面上 HBC-TEG 単分子膜の *in situ* 構造解析

Figure 2-9 には、HBC-TEG 化合物の π -A 等温線と、等温線測定と並行して行った BAM イメージを示す。表面圧が上昇する前の領域ですでにドメインの存在が確認された。ドメインの形状から、ドメインは二次元の固体状態であることが推察される。また BAM イメージをみると、観察されたドメインのサイズ・形状はさまざまである。これらのドメインは、下層水上への膜物質の展開と同時に、すぐさま随所で形成されるものと予想される。それが可動式のバリアによって強制的に寄せ集められ、それが単分子膜を形成しているものと推察する。

Figure 2-10 には、各表面圧で測定した水面上単分子膜の XR プロファイルを示す。図中の灰色のプロットがそれぞれの表面圧における XR プロファイル、各色の実線が解析結果を示している。これらをみると、圧力上昇に伴い、フリンジ位置が低 q_z にシフトしていることが分かる。これは、定性的に膜厚が増加していることを表している。本実験における XR 解析には、ボックスモデルを用いたが、はじめにボックスモデルの層数の検討を行った。解析初期の段階では、1 分子がドデシル鎖（疎水基）層、HBC 部位層、フェニル基を含む TEG 鎖（親水基）層の 3 層に分けられると仮定した。しかし、第五章第3節 3-2 に述べるように、本研究で使用した HBC 誘導体単分子膜の AFM 観察で、いくつかの条件で単分子膜上に凝集体が観察された。したがって、その最表面に存在する凝集体を電子密度の薄い一層として加えて、4 ボックスモデルで解析を行うこととした。

なお、解析パラメータの妥当性を検討するために、解析で得られた SLD から算出し

た電子密度、層の厚さ、 π -A 等温線から読み取った分子占有面積の三つを掛け合わせたものを実験から得られた電子数とし、各層を構成する元素の種類とそれらの数から見積もられる理論電子数と比較した。化学構造から見積もられる電子数は、2本のドデシル鎖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\times 2$)、HBC 部位 ($\text{C}_{42}\text{H}_{14}$)、2本の親水性部位 ($\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_4\times 2$) では、194、266、258 である。解析によって得られた電子数の算出の例を、40 mN/m における水面上 HBC-TEG 単分子膜を用いて示す。解析パラメータは Table 2-1 に示す値を用いた。ここで注意しなければならないのは、後の Figure 2-24 (本章第3節 3-2) に示すように、この単分子膜は表面線状ミセル構造をとることである。これは、固体基板上移行膜の AFM 観察によって示されている。また、水面上単分子膜の GIXD 測定からは、そのミセル構造内部ではドデシル鎖が角度分布をもって充填されていることも示唆されている。このことから、表面線状構造の短軸方向の両端では、炭化水素鎖は大きく傾いている。つまり、その構造内部ではドデシル鎖層と HBC 層の間の明瞭な界面がなく、ドデシル鎖が部分的に HBC 層に入り込んでいることが予想され、それに即したモデルを仮定した。したがって、実験的な電子数においては、ドデシル鎖層での電子数の不足分が HBC 層の過剰分と一致するように解析を行った。 π -A 等温線から読み取った分子占有面積は $55.3 \text{ \AA}^2/\text{molec.}$ であり、一方、解析の値から電子数が最もよく一致するように算出した分子占有面積は $53.5 \text{ \AA}^2/\text{molec.}$ となり、実験値とよく一致することから、この解析結果は妥当であると言える。また、この XR 解析から得られた各層に対する電子数 (理論電子数との差分) は、190.3 (差分 : - 3.7)、269.0 (差分 : 3.7)、257.7 (差分 : - 0.3) であった。なお、全ての表面圧において、ドデシル鎖層の不足分と HBC 部位の過剰分が相殺されるように解析を行った。解析を進めていくと、表面圧が低いほどその差分の絶対値が大きくなる傾向があった。これは、移行表面圧が低いとき、低いドデシル鎖が水面方向に大きく倒れており、HBC 層へのドデシル鎖の侵入程度が大きいことを示唆した結果である。また、親水層に注目すると、XR 解析によって得られた電子密度の範

囲は、 $0.368 - 0.390 \text{ \AA}^3$ であった。これは、ポリエチレンオキサイドのバルク状態の電子密度 0.390 \AA^3 [16] とほぼ同じであり、HBC-TEG 分子内の TEG 鎖はバルク状態に近い状態をとっていることが予測される。

Figure 2-11 (左) には、今回の解析で得られた電子密度プロファイルの一例として、 30 mN/m における単分子膜に値する結果を示す。図中には、凝集体層を除く 3 層に相当する部分を、色を分けて示す。横軸の 0 は空気とドデシル鎖の境界を表している。図中の矩形モデルは、ラフネスを考慮しない理想的な界面を仮定したものであり、ラフネスが大きいほど曲線の分布が大きくなる。Figure 2-11 (右) の電子密度プロファイルからは、表面圧の上昇に伴って、プロファイルの極大の位置が左側にシフトし、さらに、 $10 - 30 \text{ mN/m}$ の範囲内では、その電子密度の極大値が大きくなることが分かる。一方、 40 mN/m におけるプロファイルを見ると、 30 mN/m のものに比べて、極大値が小さくなっていることが分かる。 40 mN/m では、電子密度は高かったにもかかわらず、電子密度プロファイル中の極大値が小さいのは、ラフネスが大きいことに起因すると思われる。

また、解析によって得られたフィッティングパラメータ (凝集体を考慮した層を除く) を、分子占有面積の逆数 (ここでは、分子密度と定義した) に対してプロットしたグラフを Figure 2-12 に示す。各層の厚さと電子密度の変化を見てみると、疎水基と親水部の圧縮に伴う連続的な伸長が見られたが、HBC 部位層の厚さは圧力に依らず一定であった。電子密度に関しては、各層とも圧縮に伴って連続的に増加する傾向が見られた。

次に、Figure 2-13 (左) には、各表面圧における水面上単分子膜の *in situ* GIXD プロファイルを示す。ここでの回折プロファイルは、面間隔 d の値から判断して、炭化水素鎖のものに相当すると思われる。興味深いことに、全ての表面圧におけるプロファイルに共通して、そのプロファイルが円弧状に湾曲しているのが確認出来る。このような形状は、一本の鎖を仮定して、その分子占有面積を一定にして、極角 (Figure 2-13 (右) 中の θ) と方位角 (Figure 2-13 (右) 中の ψ) を連続的に変化させることで得られること

がわかっている [17]。したがって、この場合においても、単分子膜内で炭化水素鎖は、 t と ψ の両方あるいはどちらかに分布がある状態で充填されていると考えられる。さらに、表面圧が増加するに従って、それぞれのプロファイルの広がりが小さくなっていくことから、圧縮によって炭化水素鎖の t と ψ の分布が小さくなるものと推察する。それぞれの主要なピーク位置を図中の赤丸によって示す。解析によって得られた格子定数等は、これらを各表面圧における代表的な格子とし、詳細を Table 2-2 に示す。解析を行うにあたって用いた式を以下に示す [17]。

$$d = \frac{2\pi}{Q_{xy}} \quad \cdots(2-5)$$

$$a = \frac{2d_n}{\tan \alpha} \quad \cdots(2-6)$$

$$b = 2d_n \quad \cdots(2-7)$$

$$\alpha = \cos^{-1} \left(\frac{1}{2} \frac{d_d}{d_n} \right) \quad \cdots(2-8)$$

$$A_{xy} = a \times d_n \quad \cdots(2-9)$$

$$A_0 = A_{xy} \cos t \quad \cdots(2-10)$$

$$t = \tan^{-1} \left(\frac{Q_{dz}}{\{Q_{dxy} - (Q_{nxy}/2)^2\}^{\frac{1}{2}}} \right) \quad \cdots(2-11)$$

ここで、 a と b は格子定数、 d は面間隔を表している。また、 α は、 d_n と d_d がなす角である。 t が水面法線に対する鎖の傾き角、 A_0 は炭化水素鎖一本当たりの面積、 A_{xy} は鎖が t° 傾いた時の占有面積を表している (Figure 2-13 (右))。Table 2-2 をみると、 t は確かに減少していることが確認出来る。また、圧力上昇に伴う格子定数 a の減少が顕著であることがわかる。

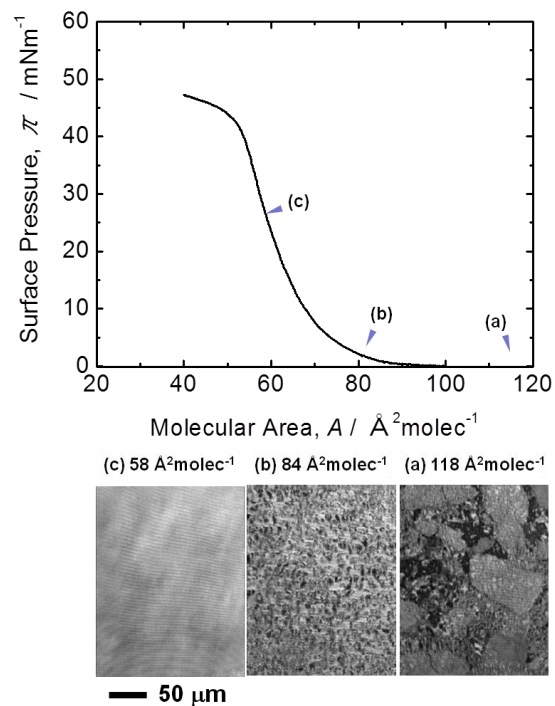


Figure 2-9 20 °C における HBC-TEG の π - A 等温線と、その圧縮過程で観察した BAM 画像。

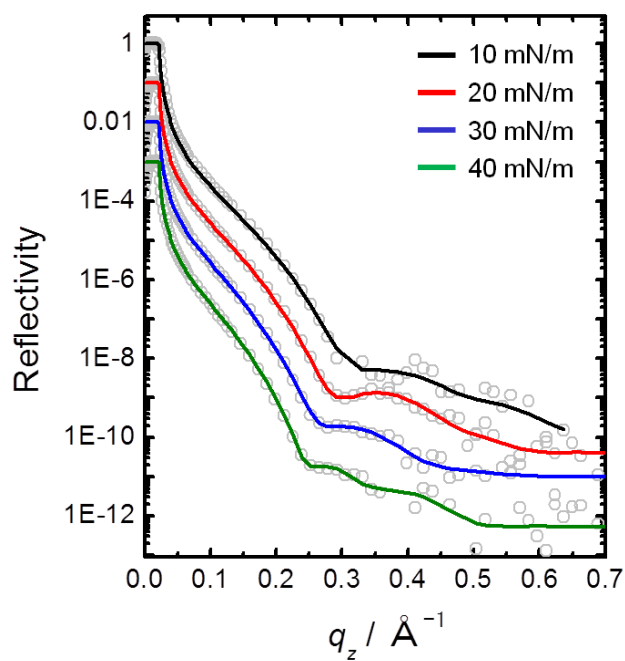


Figure 2-10 水面上単分子膜の XR プロファイルの表面圧依存性 (20 °C)。(図中のプロットが実測値、実線が解析結果)

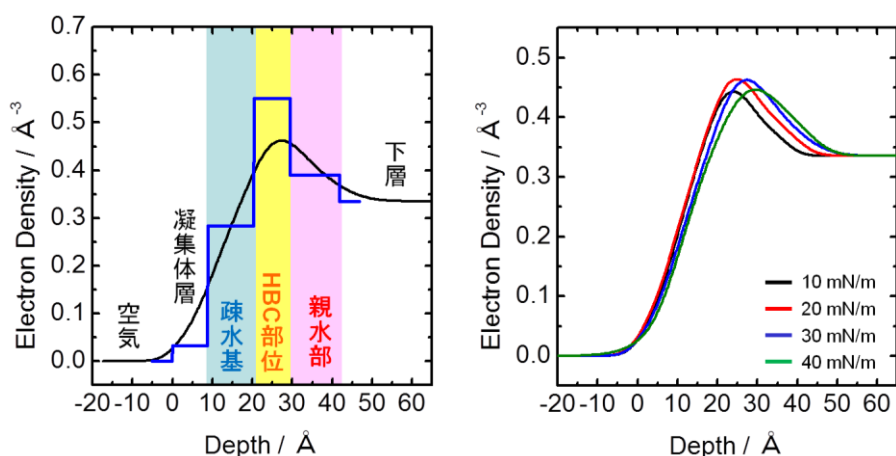


Figure 2-11 (左) 電子密度プロファイルの概念図（黒：ラフネスを考慮、青：考慮なし）と（右）Figure 2-10 の解析によって得られた電子密度プロファイルの圧力依存性。

Table 2-1 各表面圧における HBC-TEG 水面上単分子膜のフィッティングパラメータ。

π [mNm ⁻¹]	aggregates			dodecyl chains			HBC moiety			Ph + TEG			substrate
	l_a [Å]	ρ_a [Å ⁻³]	σ_a [Å]	l_d [Å]	ρ_d [Å ⁻³]	σ_d [Å]	l_H [Å]	ρ_H [Å ⁻³]	σ_H [Å]	l_T [Å]	ρ_T [Å ⁻³]	σ_T [Å]	
10	7.81	0.0297	2.98	10.0	0.248	4.89	9.02	0.532	5.91	11.1	0.368	5.09	2.98
20	8.00	0.0347	3.23	10.7	0.283	5.16	9.14	0.543	5.55	12.3	0.387	5.23	3.87
30	9.05	0.0316	3.11	11.6	0.283	5.32	9.14	0.550	5.57	12.3	0.390	6.52	5.97
40	10.0	0.0342	6.78	12.5	0.284	5.50	9.14	0.550	6.99	12.5	0.386	6.74	4.60

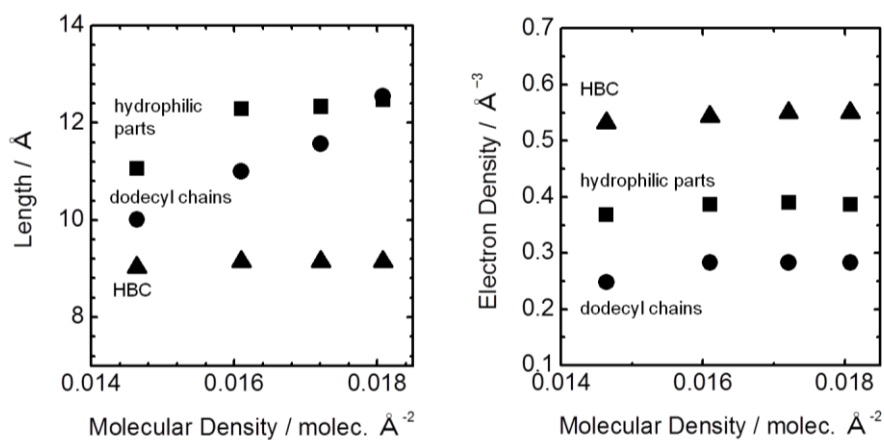


Figure 2-12 HBC-TEG 水面上単分子膜のフィッティングパラメータの分子密度依存性（左）厚さ、（右）電子密度。

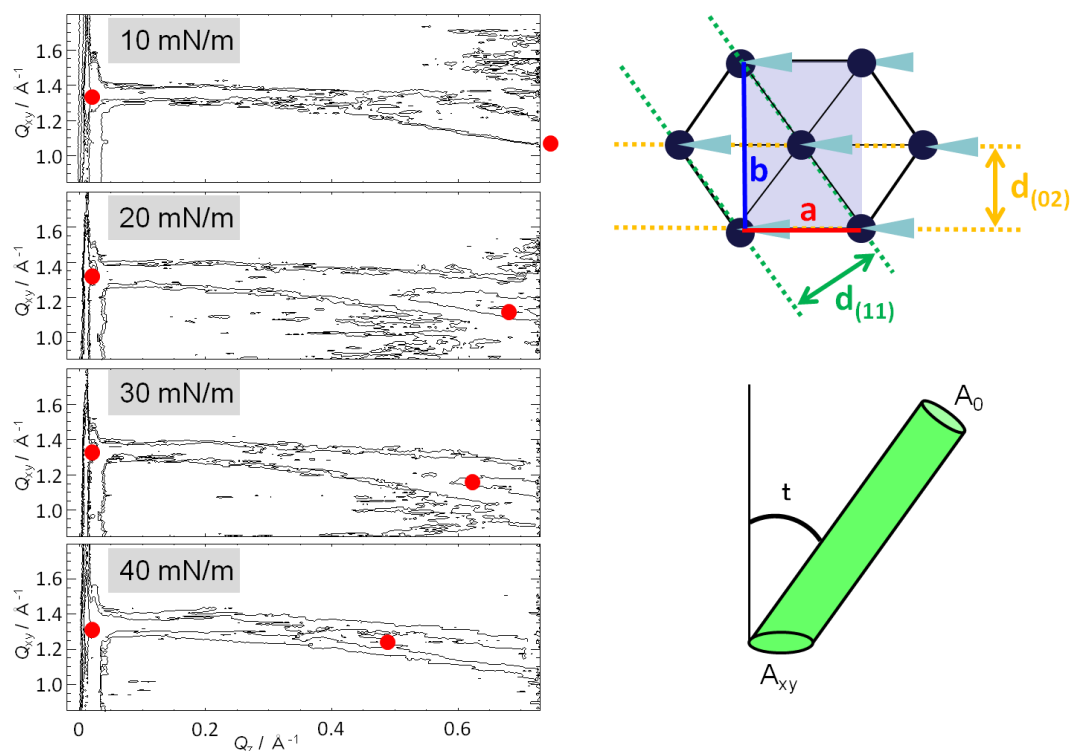


Figure 2-13 (左) 水面上単分子膜の GIXD プロファイルと
(右) 解析で得られる格子定数・パラメータ。

Table 2-2 Figure 2-13 の GIXD プロファイルの解析によって得られた
HBC-TEG 膜の単分子膜内の格子情報。

	(0 2)		(1 1)		$d_{(11)}$ [Å]	$d_{(02)}$ [Å]	α [deg]	a [Å]	b [Å]	tilt [deg]	A_{xy} [Å ²]	A_0 [Å ²]
	Q_z [Å ⁻¹]	Q_{xy} [Å ⁻¹]	Q_z [Å ⁻¹]	Q_{xy} [Å ⁻¹]								
10 mN/m	0	1.34	0.758	1.09	5.74	4.68	52.2	7.27	9.37	41.2	34.0	25.6
20 mN/m	0	1.33	0.682	1.14	5.50	4.74	54.5	6.75	9.47	36.2	32.0	25.8
30 mN/m	0	1.34	0.614	1.17	5.35	4.68	55.1	6.52	9.36	32.5	30.5	25.7
40 mN/m	0	1.34	0.482	1.26	4.98	4.70	58.1	5.86	9.41	24.2	27.6	25.2

3-2 固体基板上 HBC-TEG 単分子膜の構造解析

Figure 2-14 には、各表面圧でスライドガラス基板上に移行した HBC-TEG 膜の UV-vis 吸収スペクトルを示す。同図中には、参考として HBC-TEG のクロロホルム溶液のスペクトルも示す。クロロホルム溶液の UV-vis スペクトルとみると、362 nm 付近に主要な吸収ピークが表れていることが確認出来る。これは、HBC 部位が溶液中で高い分散状態をとっていることを表している [18]。一方、ガラス基板上単分子膜の UV-vis スペクトルでは、溶液状態で見られた 362 nm から 10 nm ほどレッドシフトした 372 nm に吸収ピークが現れることが分かった。Kasha の理論 [19] によれば、発色団の配列・配向が、吸収波長に影響を及ぼすことから、クロロホルム溶液と単分子膜中では、HBC 同士の相対的な位置や相互作用の程度が異なると予想される。また、単分子膜試料では、372 nm のピーク以外に 421 nm 付近にも主要なピークが表れており、この二つのピークから判断すると、HBC の面が少しずつずれた様に積み重なる、スリップスタック配列構造をとっているものと思われる [20]。なお、これらの二つのピークは圧縮過程で変化しなかったことから、本実験における圧力範囲内では、この配列構造が保持されていると考えられる。

Figure 2-15 には、CaF₂ 基板上に移行した HBC-TEG 単分子膜の炭化水素鎖の振動伸縮バンド領域の FT-IR スペクトルを示す。2849 – 50 cm⁻¹ と 2917 – 18 cm⁻¹ のピークは、CH₂ 基の対称、非対称伸縮振動バンド（それぞれ ν_s 、 ν_a ）に相当し、これらの波数は炭化水素鎖がオールトランス状態をとっていることを表している [21]。Figure 2-15 の低表面圧（10 mN/m）における FT-IR スペクトルを見ると、このとき炭化水素鎖のオールトランスコンフォメーションに相当する位置にピークが観測されていることから、単分子膜内では低表面圧の時点ですでに、炭化水素鎖はオールトランス状態で充填されているものと思われる。

Figure 2-16 には、5 mN/m で移行した HBC-TEG 単成分単分子膜の AFM イメージを示す。ドメイン幅が約 20 nm で一定の線状構造を確認することが出来る。また、高い表面圧では、単分子膜内に見られた空隙が減少しており、ドメインが密に充填されている様子が確認されている。ドメインが一方向にのみ伸長するという特徴は、HBC の異方性のあるスタック能に由来するものと考えられ、その異方性から推察すると、この構造体内部では、HBC のスタック方向は構造体の長軸方向に一致する。また、この場合、ドメイン幅がこれ以上太くなるよりも、一方向に伸長する方がエネルギー的に安定であるため、線幅が 20 nm で一定のドメインが形成されたものとする。この場合の表面ミセルに関して、分子のサイズに比べてドメイン幅が極めて大きいことから、ドメインの中心部分では均一な高さであるのに対して、ドメインの両端では曲率が大きいと考えられる。さらに、GIXD の解析により、炭化水素鎖の充填には角度分布が示されたことから、この構造体は表面線状ミセル様の構造をとっていることが予想される。また、水面上単分子膜の GIXD プロファイルからは、表面圧が増加するに従って、炭化水素鎖の充填角度の分布が小さくなっていくことも示されている。このことから、圧縮によって構造体同士が接近・接触し、一部分では構造体同士の融合が起こっている可能性を示唆している。Figure 2-17 には表面線状ミセルの模式図と単分子膜内での予想される HBC 部位の充填構造を示す。

次に、Figure 2-18 (左) には、各表面圧でシリコンウエハ上に移行した単分子膜の XR プロファイルを示す。水面上単分子膜の XR 測定と同様、図中のプロットと実線のそれぞれが、実験値と解析結果を示している。固体基板上単分子膜も、水面上単分子膜の場合と同様、表面圧の上昇に伴い、プロファイルのフリンジ位置が低 q_z へシフトする傾向が見られた。Figure 2-18 (右) には、固体基板上単分子膜の電子密度プロファイルを示す。本解析を行う際も、凝集体層、ドデシル鎖、HBC 部位層と親水部位層の 4 ボックスモデルを用いた。Figure 2-18 (右) の電子密度プロファイルから、表面圧の上

昇に伴って極大値の連続的なシフトが見られる。水面上単分子膜の 40 mN/m のときには、ラフネスが大きいことから、極大値が小さくなると述べた (Figure 2-11 (右))。しかしながら、固体基板上では、40 mN/m における電子密度プロファイルが極大値を示すことが分かる。これらの違いには、それぞれの測定における測定面積が大きく関係すると思われる。固体基板上移行膜での測定面積に対して、水面上単分子膜での X 線の照射面積は大きい。また、表面圧 40 mN/m というのは、崩壊直前の領域であるため、部分的に崩壊している領域が単分子膜内に存在する可能性がある。したがって、水面上単分子膜の測定では、測定面積内に崩壊物が存在する可能性が高く、反射率プロファイルには崩壊物由来のシグナルも含まれていると考えられる。40 mN/m で移行した固体基板上の単分子膜の AFM 観察では、崩壊物に相当するものが観察されなかった。これは測定面積 (つまりは基板サイズ) が小さかったために、偶然に崩壊物がこの領域に存在しなかったと推察する。詳細なフィッティングパラメータを Table 2-3 に示す。ここでも水面上単分子膜の場合と同様、HBC 層を除く層において、圧縮に伴う膜厚の増加傾向が見られた。

また、解析によって得られたフィッティングパラメータ (凝集体を考慮した層を除く) を、分子密度に対してプロットした図を Figure 2-19 に示す。水面上単分子膜の傾向と同様で、HBC 部位以外の疎水基と親水基のみの配向変化を確認することが出来た。

今回、固体基板上の解析によって得られた HBC 層の厚さは、圧力に依らずほぼ一定で、9.0 – 9.2 Å である。しかしながら、この値は Spartan'10 ソフトウェアを用いた *ab initio* 法の 3-21G 基底系の計算で得られた値 9.9 Å に比べて小さい。HBC は、平らで剛直な分子であることを考慮すると、HBC 部位は水面の法線方向に対して、22.0 – 24.6 °傾いていると考えられる。

疎水基の場合も同様に、Spartan'10 ソフトウェアの計算で求めた値と、解析によって得られた値に違いが見られた。前者は 16.0 Å であるのに対して、後者は 10.0 – 12.8 Å

の範囲の値をとった。一方、Figure 2-15 の固体基板上 HBC-TEG 単分子膜の炭化水素鎖の振動伸縮バンド領域の FT-IR スペクトルからは、炭化水素鎖は単分子膜内でオールトランス状態をとることも明らかにされている。これらのことより、ドデシル鎖も傾いた状態で充填されると思われる。またその傾き角は、表面圧が 10 から 40 mN/m まで変化するのに伴い、42.5 °から 36.9 °まで変化すると見積もられる。

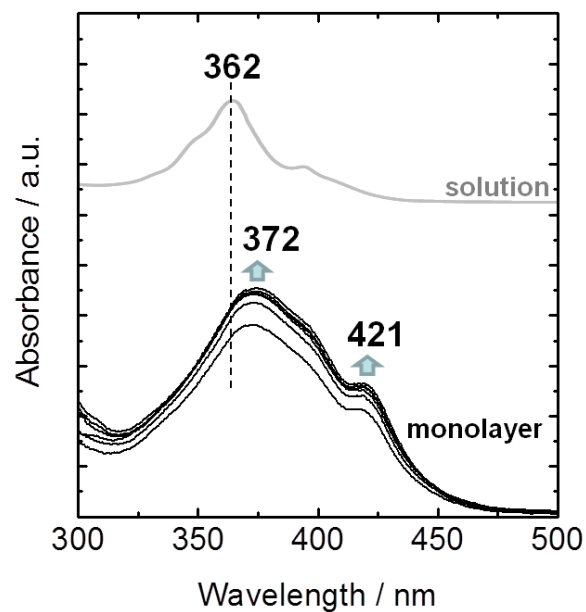


Figure 2-14 HBC-TEG のクロロホルム溶液（上：灰色）と移行圧が異なる固体基板上 HBC-TEG 単分子膜（下：黒色）の UV-vis スペクトルの比較。

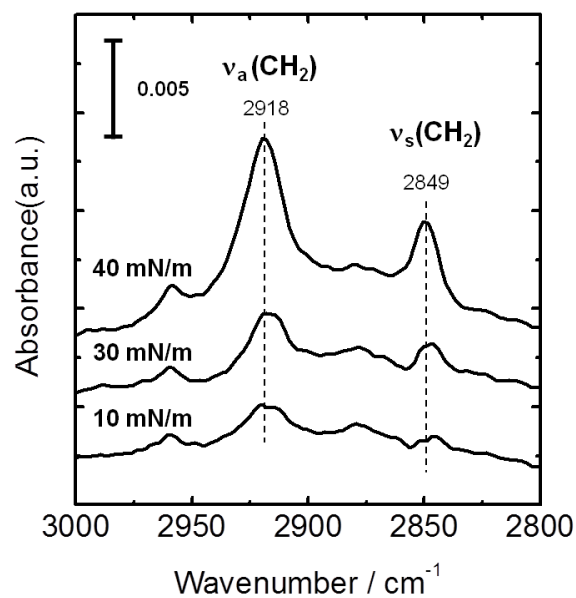


Figure 2-15 CaF_2 基板上に移行した HBC-TEG 単分子膜の炭化水素鎖の振動伸縮バンド領域の FT-IR スペクトル。

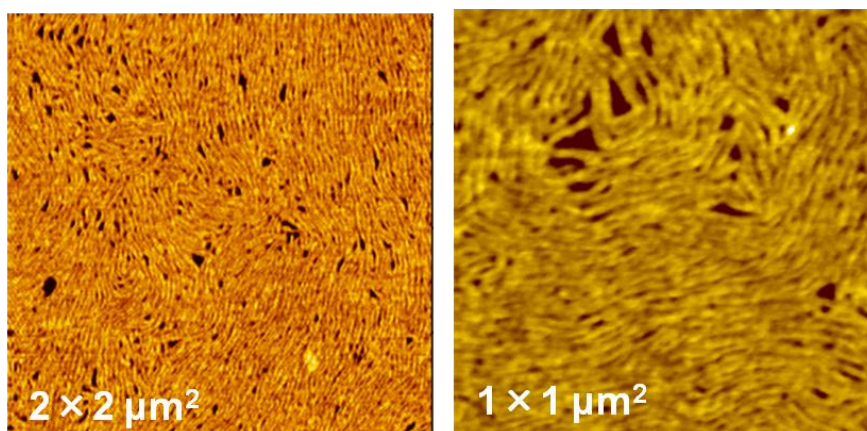


Figure 2-16 表面圧 5 mN/m で固体基板上に移行した HBC-TEG 単分子膜の AFM 画像。

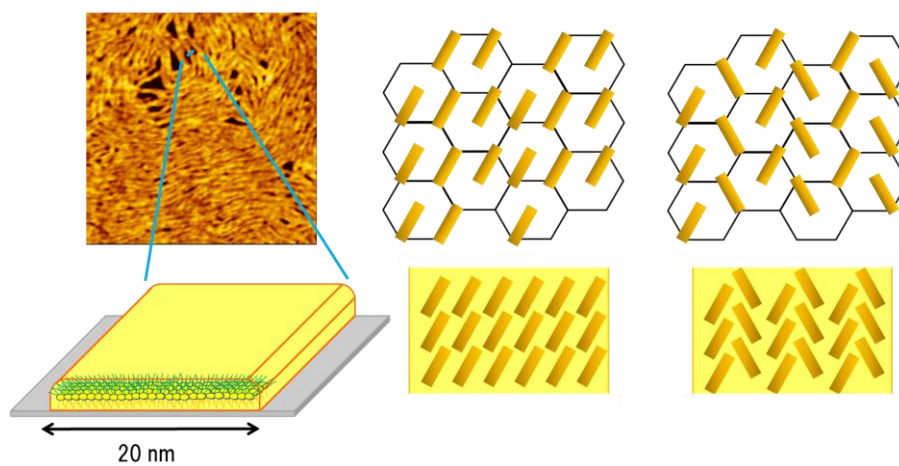


Figure 2-17 (左) HBC-TEG 単分子膜の表面線状ミセルの概念図と (右) 単分子膜内での予想される HBC 部位の充填構造。

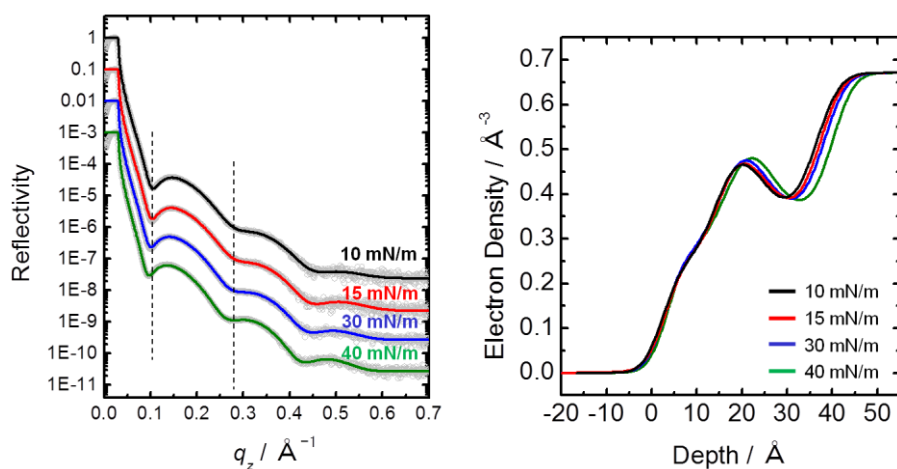


Figure 2-18 各移行圧における固体基板上的 HBC-TEG 単分子膜の
(左) XR プロファイルと (右) 電子密度プロファイル。
なお、XR プロファイル中のプロットは実験値、
実線は解析結果を表す。

Table 2-3 Figure 2-18 (左) XR プロファイルの解析によって得られた
フィッティングパラメータ。

π [mNm ⁻¹]	aggregates			dodecyl chains			HBC moiety			Ph + TEG			substrate
	l_a [Å]	ρ_a [Å ⁻³]	σ_a [Å]	l_d [Å]	ρ_d [Å ⁻³]	σ_d [Å]	l_H [Å]	ρ_H [Å ⁻³]	σ_H [Å]	l_T [Å]	ρ_T [Å ⁻³]	σ_T [Å]	
10	2.83	0.0328	2.92	11.8	0.248	3.36	9.18	0.531	4.11	12.6	0.355	4.97	4.13
15	3.14	0.0124	6.99	12.0	0.266	3.51	9.08	0.539	3.77	12.9	0.348	5.87	4.03
30	3.18	0.0185	3.78	12.3	0.266	3.32	9.00	0.539	4.22	13.7	0.367	4.54	3.89
40	3.84	0.339	2.90	12.8	0.266	3.01	9.01	0.555	4.78	14.4	0.356	4.78	3.73

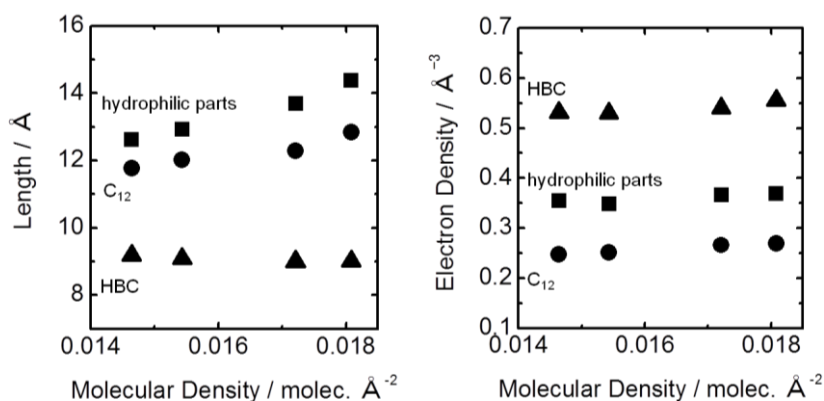


Figure 2-19 Figure 2-18 (左) の XR プロファイルの解析によって得られた
フィッティングパラメータの分子密度依存性。

第4節 固体基板上電子ドナー型両親媒性 HBC 誘導体単成分単分子膜の光電流評価

Figure 2-20 には、30 mN/m で膜移行した HBC-TEG 膜のアクションスペクトルと、UV-vis スペクトル（挿入図）を示す。両者のスペクトル形状はよく一致していることが分かる。また、Figure 2-21 には、光照射に伴う光電流値の時間変化を示す。光電流発生初期の段階では、光照射によって素早い電流値の増加がみられる。本実験では、電流値の変化が安定した後の値と、ダーク条件下での電流値との差を、光電流発生量と定義した。

さらに、光電流発生量を分子密度に対してプロットしたグラフを Figure 2-22 に示す。分子密度の増加に伴って、発生する電流値が明らかに大きくなることが確認出来る。ここで、光電流発生量が分子密度のみに依存すると仮定する。20 mN/m (62.1 Å/molec.) で移行した単分子膜の光電流発生量 0.694 pA を基準として、分子占有面積の比から 30 mN/m (58.1 Å/molec.) で移行した単分子膜の光電流値を見積もったところ、0.742 pA であった。しかしながら、実際に得られた値は 2.34 pA と、予想よりも 3.2 倍も大きい値であった。もともと一次元的な輸送能を持った線状ドメインが、互いに孤立している状態から、圧縮によって強制的に寄せ集められ、部分的に接触し、面内でのキャリア輸送が可能になる膜が形成されることで、このような電流値の増大につながったものと思われる。XR 解析によってドデシル鎖の配向変化が示され、また、GIXD 測定からも炭化水素鎖の傾き角 θ の減少が示唆されたことから、この考察と矛盾しない。つまり、圧縮によって、分子の密度増加に加えて、面内に有効なキャリアパスを発達させることができたことで、予想を上回る電流値を観測することが出来たと思われる。

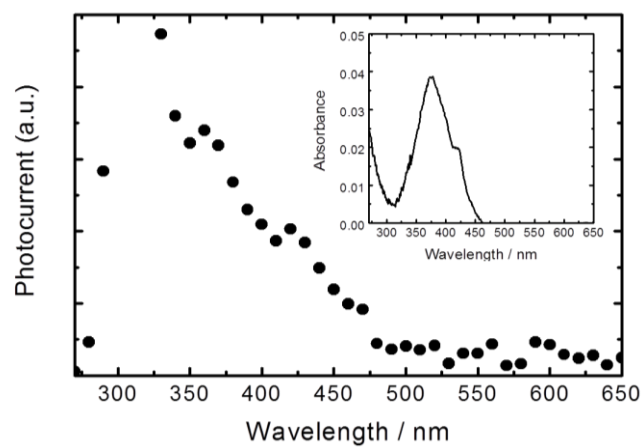


Figure 2-20 HBC-TEG 膜のアクションスペクトル（移行圧 30 mN/m）。

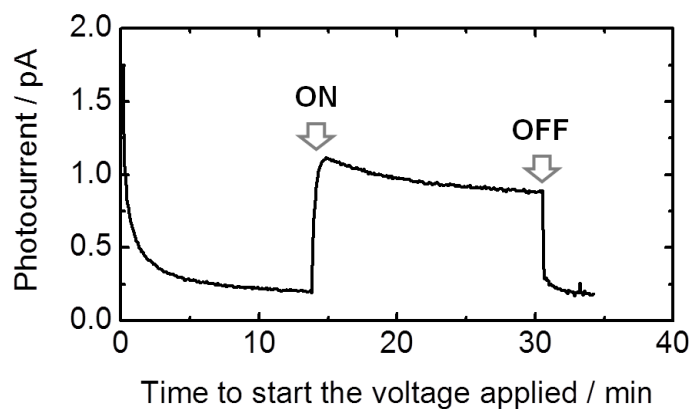


Figure 2-21 HBC-TEG 膜の光照射に伴う光電流量の時間変化の例（移行圧 20 mN/m）。

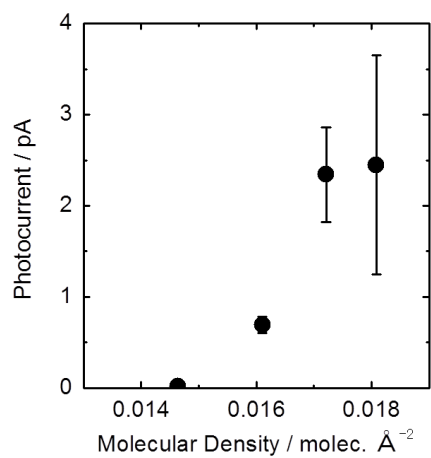


Figure 2-22 HBC-TEG 膜に関する分子密度と光電流の相関性。

第5節 結論

本章では、電子ドナーとして振る舞う HBC 部位に両親媒性を付与した化合物 HBC-TEG を用いて、水面上単分子膜、固体基板上移行膜を作製し、膜構造評価と固体基板上移行膜の光電流特性の表面圧依存性を検討した。HBC-TEG 単分子膜は水面上で安定な膜を形成することが分かった。また、膜を展開した直後に、形成したドメインが、二次元的に圧縮されることで、単分子膜が形成されていると考えられる。また、水面上単分子膜の XR 解析から、ドデシル鎖と HBC 部位は水面の法線方向に対して傾いている状態で充填されていることも分かった。また HBC 部位の傾いた配向は、圧縮過程を経ても変化はないということが示唆された。一方、ドデシル鎖は、FT-IR スペクトルから、低表面圧ですでにオールトランス状態をとっていることが確認されていることから、圧縮によって下層水表面の法線方向に対して起き上がるような配向変化を経ているものと思われる。また、固体基板上の UV-vis スペクトルにみられる主要な二つのピークより、HBC 部位は単分子膜内でスリップスタック構造をとっていることが分かった。それら二つのピーク位置は圧縮によって変化することはない。この結果は、圧縮しても HBC 部位は配向変化が起こらないとする XR 解析と矛盾しない。XR 解析、UV-vis スペクトルから予想される単分子膜内での分子充填構造の側面図と上面図を Figure 2-23 に示す。AFM 画像と水面上 GIXD 測定を併せて判断すると、圧縮によって炭化水素鎖の充填構造の格子定数と傾き角 t の減少が見られ、部分的にドメイン同士が接触しているとした説明に矛盾しないものと思われる。これらの分子充填構造の模式図を Figure 2-24 に示す。

また、分子占有面積の逆数をとった分子密度に対して、光電流発生量をプロットしたところ、分子密度から予想される光電流値を大きく上回る値を得ることが出来た。これは本来、線状構造体内では HBC の特性上、線状ドメインの長軸方向に沿って優先的に

電荷キャリアが輸送されるところを、ドメイン同士が部分的に接触し、面内ドメイン間の電荷輸送が可能になったためであると思われる。

本研究で使用した両親媒性 **HBC** 誘導体の基礎的知見を得ることが出来たとともに、分子の潜在的な自己組織化能に加えて、能動的な圧縮という操作を加えることで、光電流値を増大させることを明らかにした。

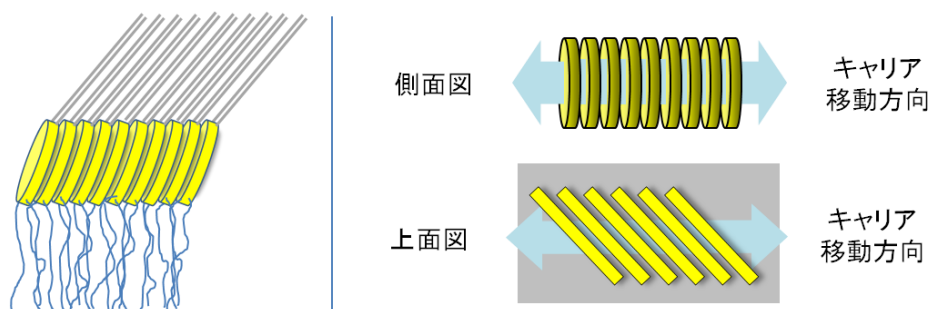


Figure 2-23 単分子膜（表面線状ミセル）内での詳細な充填構造の側面図と面内のキャリアパスの模式図。

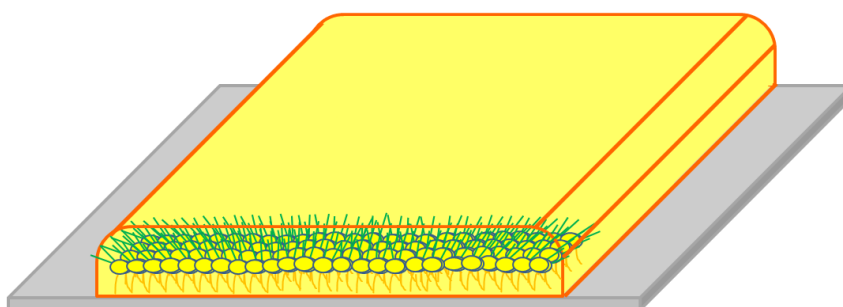


Figure 2-24 HBC-TEG 単分子膜内に見られた表面線状ミセルの模式図。

第二章参考文献

- [1] P. Herwig, C. W. Kayser, K. Miillen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.*, **8**, 510 (1996) .
- [2] A. M. van de Craats, *et al.*, *Adv. Mater.*, **11**, 1469 (1999).
- [3] J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimamura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, and T. Aida, *Science*, **304**, 1481 (2004).
- [4] J. Piris, M. G. Debije, N. Stutzmann, B. W. Laursen, W. Pisula, M. D. Watson, T. Bjornholm, K. Müllen, and J. M. Warman, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 1053 (2004).
- [5] 岩本光正, 工藤一浩, 八瀬清志著, 「有機薄膜エレクトロニクス」, 培風館, p. 141 (1993).
- [6] 福田清成, 加藤貞二, 中原弘雄, 柴田芳夫著, 「超薄分子組織膜の科学」, 第1刷, 講談社サイエンティフィック, p. 7 (1993).
- [7] 岩本光正, 工藤一浩, 八瀬清志著, 「有機薄膜エレクトロニクス」, 培風館, p. 144 (1993).
- [8] 岩本光正, 工藤一浩, 八瀬清志著, 「有機薄膜エレクトロニクス」, 培風館, p. 145 (1993).
- [9] T. Kato, M. Kameyama, M. Kawano, *Thin Solid Films*, **273**, 232 (1996).
- [10] W. Kern, D. A. Poutinen, *RCA Review*, **31**, 187 (1970).
- [11] V. M. Kaganer, H. Mohwald, P. Dutta, *Reviews of Modern Physics*, **71**, 779 (1999).
- [12] 桜井 健次著, 「X線反射率法入門」, 桜井 健次編, 講談社, 第1刷, p. 1 (2009).
- [13] 桜井 健次著, 「X線反射率法入門」, 桜井 健次編, 講談社, 第1刷, p. 51 (2009).
- [14] 表和彦, 稲葉克彦著, 「ぶんせき」, No.11, p. 623 (2002).
- [15]http://hasylab.desy.de/user_info/available_instruments/x_ray_scattering/bw1/index_eng.htm

- [16] A. Wesemann, H. Ahrens, R. Steitz, S. Förster, C. A. Helm, *Langmuir*, **19**, 709 (2003).
- [17] G. Weidemann, G. Brezesinski, D. Vollhardt, H. Möhwald, *Langmuir*, **14**, 6485 (1998).
- [18] A. J. Fleming, J. N. Coleman, A. B. Dalton, A. Fechtenkötter, M. D. Watson, K. Müllen, H. J. Byrne, and W. J. Blau, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 37 (2003).
- [19] M. Kasha, H. R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.*, **11**, 371 (1965).
- [20] J. Piris, M. G. Debije, N. Stutzmann, B. W. Laursen, W. Pisula, M. D. Watson, T. Bjørnholm, K. Müllen and J. M. Warman, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 1053 (2004).
- [21] D. R. Scaung ed, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Colloid and Interface Science*, ACS Publications (1990).

第三章

親水基構造の異なる電子ドナー型両親媒性 HBC
誘導体単成分単分子膜の構造と光電流特性評価

第1節 序論

第二章で用いた両親媒性 HBC 化合物は、自己組織化的にチューブ状構造体を形成することは先にも述べたが、その化学構造を一部でも変化させると、チューブ状構造体を形成しないことが一連の化合物の検討によって明らかにされている [1]。例えば、HBC 部位と親水鎖を連結するフェニル基をアセチレン基に変化させた化合物は、チューブ状構造体を形成しない。これは、連結部であるフェニル基が、構造体形成に重要な役割を果たしていることを示唆しており、秩序性の高い構造体を形成するためには第二章で用いた化合物 HBC-TEG は理想的なモチーフの一つであるといえる[1]。

また、第一章でも述べたように、構造体内・薄膜内での分子充填構造は、半導体特性に大きな影響を与えることから、これらの構造を詳細に明らかにすることは、半導体特性改善の本質となる。

本章では、親水基構造の異なる電子ドナー型両親媒性 HBC 誘導体単分子膜を LB 法によって作製し、膜構造と光電流特性について比較した。第3節3-1では、水面上単分子膜のキャラクタリゼーションを行い、3-2では、その単分子膜を固体基板上の移行した単分子膜の構造評価を行った。そして、第4節では、それぞれの化合物の固体基板上単分子膜の光電流特性を評価し、構造との関連を調べた。

第2節 実験方法

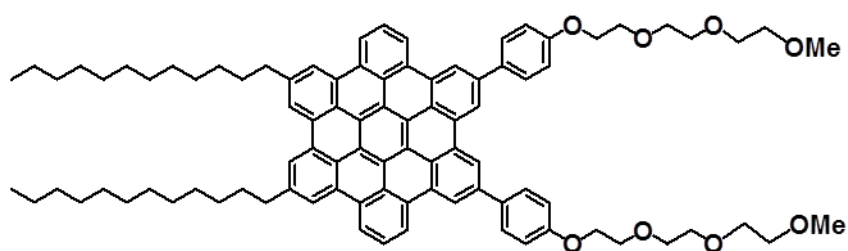
2-1 試料作製

本章で使用した両親媒性 HBC 誘導体の構造式を Figure 3-1 に示す。二つの化合物は、HBC 部位とトリエチレングリコール鎖間の結合部が異なる。一方は、第二章で用いた、連結部分がフェニル基の化合物 (HBC-TEG)、もう一方は連結部にアセチレン基を有している化合物 (HBC-Ac-TEG) である。後者の化合物も、共同研究者である山本洋平先生 (筑波大学)、福島孝典先生 (東京工業大学) に提供していただき、それ以上精製することなく用いた。また、この化合物の合成手順に関しては、参考文献 [1, 2] に記されている。展開溶媒はクロロホルム (同仁化学) とし、展開溶液は濃度約 2.5×10^{-7} mol/ml になるように調製した。

薄膜作製には、KSV 製 Langmuir トラフを用い、下層水には超純水装置 (ELGA, UHQ-2/PS) により作製された超純水 (電気抵抗 $> 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$) を用いた。表面圧は、白金製プレートを用いて Wilhelmy 法によって検出した。 π -A 等温線測定と膜移行操作は、水面温度を 20°C に制御して行った。前章と同様に、膜物質を含むクロロホルム溶液を清浄な水面上に展開し、30 分間放置して溶媒を蒸発させると共に膜の安定化をはかった。その後、 $10 \text{ \%}/\text{min}$ で等歪圧縮し、表面圧が 30 mN/m に達したところで、一定圧制御モードに切り替え、30 分間以上一定圧制御を行った。単分子膜が安定したのを確認した後、LB 法を用いて $1 \text{ mm}/\text{min}$ の速度で固体基板を引き上げることで移行膜を得た。

また、外部反射法 FT-IR スペクトル測定、固体基板上 XR 測定、光電流測定には、最表面が $2 \text{ }\mu\text{m}$ の酸化層で覆われているシリコンウエハ (TEMCO) を用いた。固体基板上単分子膜の UV-vis スペクトル測定には、スライドガラス (松浪硝子工業) を使用した。それぞれの基板は、単分子膜を移行する前に RCA 洗浄を施した。

HBC-TEG



HBC-Ac-TEG

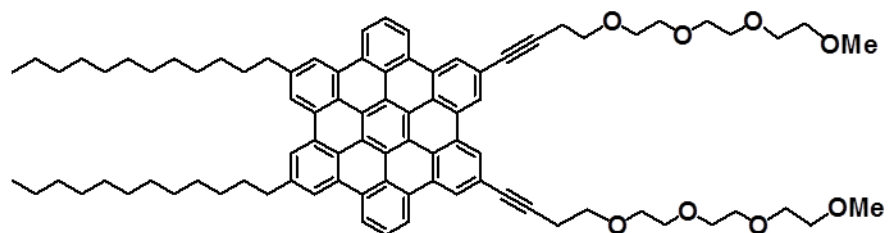


Figure 3-1 親水基構造の異なる両親媒性 HBC 誘導体。
(上) HBC-TEG、(下) HBC-Ac-TEG

2-2 単分子膜の構造評価

2-2-1 BAM 観察

π -A 等温線測定と同時に行われた BAM 観察には、Nanofilm Technologie 製の EP³-BAM を用いた。光源には固体レーザー ($\lambda = 532 \text{ nm}$) を用い、入射角度は水面に対して 36.9° とした。水面で反射した光は CCD カメラによって検出し、観察サイズは $250 \times 200 \mu\text{m}^2$ とした。

2-2-2 XR 測定

本章の水面上単分子膜の XR 測定も、前章と同様、SPring-8 BL37XU ビームラインで行った。使用した X 線のエネルギーは 15 keV ($\lambda = 0.827 \text{ \AA}$) であった。なお、この測定での検出器には、二次元 X 線検出器 PILATUS を用いた。

実験ハッチ内の試料台の上に設置した片手バリアの Langmuir トラフを用いて測定を行った。水面温度を 20°C に制御し、表面圧は濾紙で作製したプレートによって検出した。クロロホルムに溶解させた膜物質を展開し、水面上に単分子膜を作製した。測定の間は、下層水蒸発と外乱因子の影響を避けるために、アクリルボックスをかぶせた。圧縮速度は 20 mm/min とし、それぞれの目的表面圧である 30 mN/m に相当する分子占有面積に達したところで圧縮をやめ、XR 測定を行った。入射角 α は $0.005 - 2.95^\circ$ ($q_z = 0.0 - 0.78 \text{ \AA}^{-1}$) まで変化させ、得られた XR プロファイルは、 q_z に対してプロットした。

固体基板上単分子膜の XR 測定には、Smart Lab 薄膜評価用試料水平型 X 線回折装置 (Rigaku) を使用した。反射光はシンチレーションカウンタにて検出した。X 線には、CuK α 線 ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$) を使用した。固体基板上単分子膜の測定範囲は、 $\alpha = 1 - 10.0^\circ$,

($q_z = 0 - 0.71 \text{ \AA}^{-1}$) であった。

反射率プロファイルは、ボックスモデルによってフィッティング解析を行った。水面上単分子膜に関しては4ボックスモデル、固体基板上単分子膜に関しては、表面の凝集体を考慮しないドデシル鎖層、HBC 部位層、親水基層の3ボックスモデルと、表面の凝集体を考慮した4ボックスモデルの両方で解析を行った。これらの解析は、Motofit program を用いて行われた。

2-2-3 固体基板上 UV-vis スペクトル測定

固体基板上 UV-vis スペクトル測定には、日本分光製 V-660 を用いた。固体基板上単分子膜試料の測定では、単分子膜を移行したスライドガラスが光路に対して垂直に立つよう、ホルダーにセットして測定を行った。溶液試料の測定の際には、石英セルを用いた。それぞれの試料測定の際のリファレンスには、展開溶媒であるクロロホルムで満たした石英セル、清浄なスライドガラスを用いた。走査速度は 400 nm/min とし、取り込み間隔とバンド幅は共に 0.5 nm とした。

2-2-4 外部反射法 FT-IR スペクトル測定

本章では、固体基板上のFT-IRスペクトル測定には、外部反射法を用いた。この測定には、Thermo Fisher Scientific 製の Magna-IR Spectrometer 8600を用い、また、試料表面に対して 30° で p 偏光を入射することでスペクトルを得た。反射した赤外光は、MCT 検出器によって検出した。測定室内は、乾燥空気 (FT-IRパージガスジェネレーター 75-62 Balston, Parker) で数時間置換することで空気中の二酸化炭素と水蒸気の影響を排除した。また、ここでの測定の積算回数は500、分解能は 4 cm^{-1} とした。

2-3 面内の光電流特性評価

固体基板上に移行した単分子膜上に、真空蒸着法によって金電極を作製した。電極作製に際して、電極数 20 本、ギャップ幅 100 μm 、電極の重なり 2.5 mm の楕形のマスクを用いた。電極作製後、試料を真空チャンバー内に設置し、おおよそ 2×10^{-5} mbar まで減圧した後、プローブを金電極上に接触させた。測定は一定電圧 (+ 5 V) を印加した状態で、光照射の ON/OFF に伴う電流-時間プロファイルを得た。光源はキセノンランプ (朝日分光製ハイパワーキセノン光源(300 W)) を使い、強度を 30 % に弱めた状態で、赤外光カットフィルターを通して試料に照射した。なお、光電流測定には KEITHLEY 4200 を用いた。

第3節 親水基構造の異なる化合物単分子膜の構造の比較

3-1 水面上の HBC-TEG 単分子膜と HBC-Ac-TEG 単分子膜の構造解析

Figure 3-2 には、改めて HBC-TEG の π -A 等温線と BAM イメージを示す。前章で述べた通り、表面圧が立ち上がる前に様々なサイズと形状の固体様ドメインが確認されており、下層水上への膜物質の展開と同時に、随所でドメインが形成されることが予想される。

Figure 3-3 には、HBC-Ac-TEG の π -A 等温線と、等温線の中のプロットにおいて観察した BAM イメージを示す。 π -A 等温線に関しては、明瞭な相転移等は見られず、圧縮に伴って単調に表面圧が増加する傾向が見られた。また、HBC-TEG 同様に、表面圧が上昇する前の領域で固体様のドメインが観察された。表面圧が上昇する初期の段階では、そのドメインが寄せ集められ、空隙を多く含んでいるが、表面圧が高い領域では巨視的には均一な膜が形成されることが分かる。

Figure 3-4 には、30 mN/m における HBC-TEG と HBC-Ac-TEG の水面上単分子膜の XR プロファイルを示す。図中の灰色のプロットが実験値、黒と赤の実線がそれぞれ HBC-TEG と HBC-Ac-TEG 単分子膜に関する解析結果を示している。両者の反射率プロファイルから判断する限り、顕著な違いは見られなかった。Figure 3-5 には、Figure 3-4 のプロファイルを解析することで得られた電子密度プロファイルを示す。また、この解析で得られたフィッティングパラメータを Table 3-1 に示す。なお、解析パラメータの妥当性は、解析で得られた電子密度、層の厚さ、 π -A 等温線から読み取った分子占有面積の三つを掛け合わせたものを実験で得られた電子数とし、分子構造から見積もった電子数と比較することで確かめた。Table 3-1 のパラメータをみると、HBC-TEG 単分子膜と HBC-Ac-TEG 単分子膜では、特に HBC 層の厚さが大きく異なることが分かる。

HBC-TEG 単分子膜内では、HBC 部位はスリップスタック配列構造をとっており、さらに水面の法線方向に対し 22.6° 傾いていることが前章までで分かっている。一方、HBC-Ac-TEG 膜内の HBC 部位の厚さはおよそ 8 \AA と短く、HBC-TEG と同様の計算をすると、 36.1° と大きく傾いた状態で充填されていることが示された。

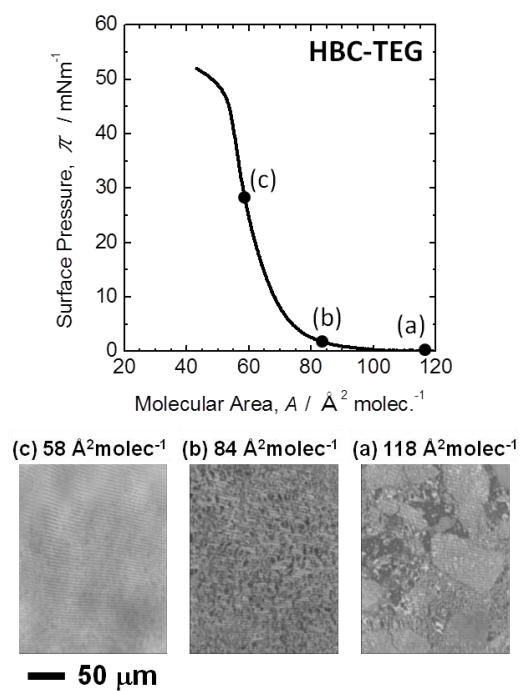


Figure 3-2 HBC-TEG の π -A 等温線とプロットに示した時点の BAM イメージ。

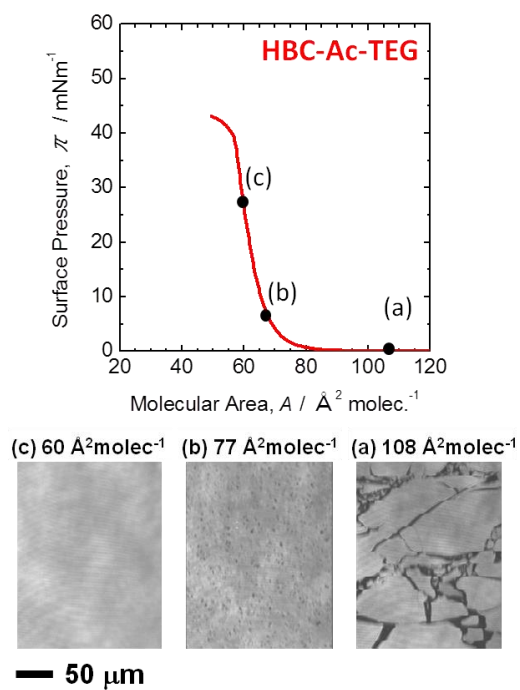


Figure 3-3 HBC-Ac-TEG の π -A 等温線とプロットに示した時点の BAM イメージ。

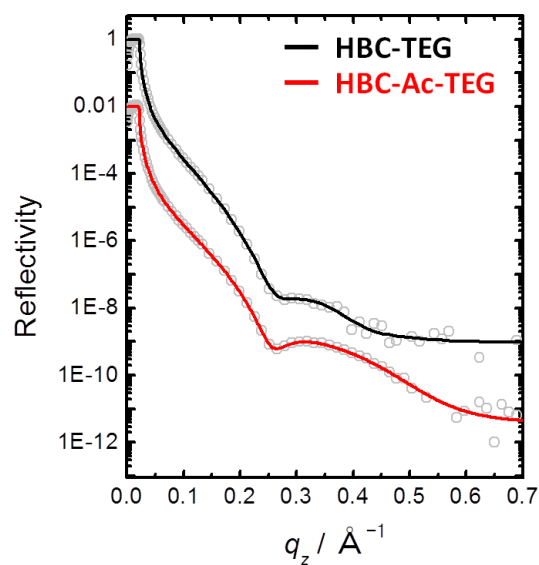


Figure 3-4 HBC-TEG と HBC-Ac-TEG の水面上単分子膜の 30 mN/m における XR プロファイル。
(図中のプロットが実測値、実線が解析結果)

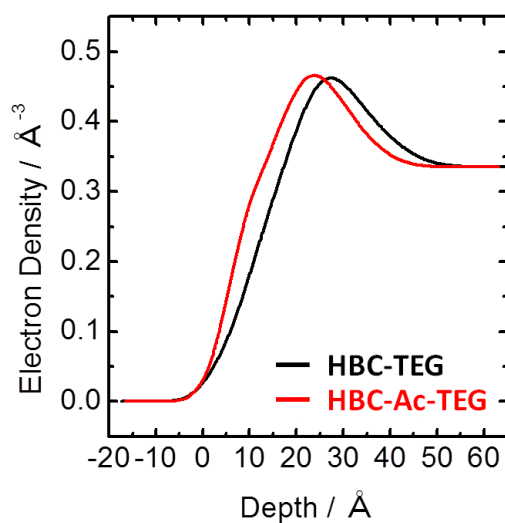


Figure 3-5 Figure 3-4 の解析によって得られた HBC-TEG と HBC-Ac-TEG 水面上単分子膜の電子密度プロファイル。

Table 3-1 Figure 3-4 の解析で用いたフィッティングパラメータ。

	aggregates			dodecyl chains			HBC moiety			Ph/Ac + TEG			substrate
	l_a [Å]	ρ_a [Å ⁻³]	σ_a [Å]	l_d [Å]	ρ_d [Å ⁻³]	σ_d [Å]	l_H [Å]	ρ_H [Å ⁻³]	σ_H [Å]	l_T [Å]	ρ_T [Å ⁻³]	σ_T [Å]	
HBC-TEG	9.05	0.0316	3.11	11.6	0.283	5.32	9.14	0.550	5.57	12.3	0.390	6.52	5.97
HBC-Ac-TEG	5.52	0.0355	2.90	12.2	0.275	3.42	8.00	0.615	5.97	12.7	0.369	7.00	5.01

3-2 固体基板上の HBC-TEG 単分子膜と HBC-Ac-TEG 単分子膜の構造解析

Figure 3-6 には、HBC-TEG と HBC-Ac-TEG の 30 mN/m で固体基板上に移行した単分子膜とクロロホルム溶液の UV-vis 吸収スペクトルを示す。両者のクロロホルム溶液の吸収スペクトルとみると、362 nm 付近に吸収ピークが確認出来る。これは HBC 部位が溶液中で高い分散状態をとっていることを示している [3]。また、スライドガラス基板上に移行した HBC-TEG 単分子膜の UV-vis スペクトルに現れている 372 nm と 421 nm のピークから判断して、HBC 部位はスリップスタック配列構造をとっていることが予想される [4]。一方、固体基板上 HBC-Ac-TEG 単分子膜のスペクトルでは、365 nm 付近にピークが現れており、HBC-Ac-TEG の単分子膜と溶液間では、HBC-TEG で見られた程の大きなシフトは見られない。参考文献 [5] の Kasha の理論では、発色団の配列・配向と UV-vis スペクトルにおけるピーク位置は密に関係していることが述べられており、この理論から判断して、HBC 部位の相互作用の程度が、HBC-TEG 単分子膜内のそれに比べてかなり小さいことが予想される。

Figure 3-7 には、固体基板上に移行した両化合物単分子膜の FT-IR スペクトルの CH_2 伸縮振動バンド領域を示す。HBC-TEG 単分子膜に対するスペクトルにおける 2849 cm^{-1} と 2917 cm^{-1} のピークは、 CH_2 基の対称、非対称伸縮振動バンドに相当し、これらの吸収波数は炭化水素鎖がオールトランス状態であることを表している [6]。一方、炭化水素鎖がゴーシュ状態をとっていると、オールトランス状態のピークよりも高波数側にシフトしたピークが観察されるはずである [6]。実際に HBC-Ac-TEG 単分子膜の FT-IR スペクトルをみると、HBC-TEG 単分子膜の場合よりも高波数側のピークが観察されたことから、HBC-Ac-TEG 単分子膜のドデシル鎖層には若干の乱れが含まれていることが示唆された。

Figure 3-8 には HBC-TEG と HBC-Ac-TEG の 30 mN/m における固体基板上単分子膜の

XR プロファイルと解析結果を示すが、解析の初期段階で、ドデシル層、HBC 層、TEG 層の 3 ボックスモデルを用いて解析を行った [7]。なお、この解析結果をパターン I とする。パターン I の解析結果では、すべての層において、バルク状態に比べて電子密度が低く、これは単分子膜内に存在する空隙によるものと解釈した。本研究で用いた HBC 誘導体が流動性の低い固体様のドメインを形成し、それが寄せ集められることで形成されることを考えると、単分子膜内に多くの空隙が存在し、電子密度がバルクに比べて低くなることは十分に考えられる。Figure 3-8 の解析によって得られた電子密度プロファイルと、得られたパラメータをそれぞれ Figure 3-9 と Table 3-2 に示す。パターン I での解析パラメータをみると、HBC-TEG 膜と HBC-Ac-TEG 単分子膜の HBC 部位層の厚さを比較した際、他の層に比べて特に大きな違いが見られ、前者は 9.18 Å、後者は 6.96 Å という値であった。これは角度に換算すると 22.5°と 44.7°に相当する。

また、パターン I とは異なるパラメータにて行ったフィッティング解析結果を Figure 3-9、3-10 に示す（この解析結果をパターン II とする）。この解析では、得られた電子密度、層の厚さ、 π -A から読み取った分子占有面積の三つを掛け合わせて得られた電子数と、分子構造から見積もった電子数がよく一致したことから、パターン II の解析結果の方が妥当であると考え。パターン II の解析に用いたフィッティングパラメータを Table 3-3 に示す。この解析からも、HBC-Ac-TEG 単分子膜内の HBC 層の厚さが HBC-TEG のそれよりも小さいことが示された。これを角度に換算すると、水面の法線方向に対して、HBC-TEG 膜内の HBC 部位が 24.6°傾いて充填されていたのに対して、HBC-Ac-TEG 膜内では 37.3°も傾いていることが分かった。

HBC-TEG と HBC-Ac-TEG では、分子内の HBC と親水基の連結部分、具体的にはフェニル基とアセチレン基という一部分のみの違いによって、膜の形成能に大きな違いが見られた。これらの化合物に関しては、ナノチューブの形成能にも大きな違いが現れることが既に報告されており [1]、本研究で得られた知見は、この報告と矛盾しない。

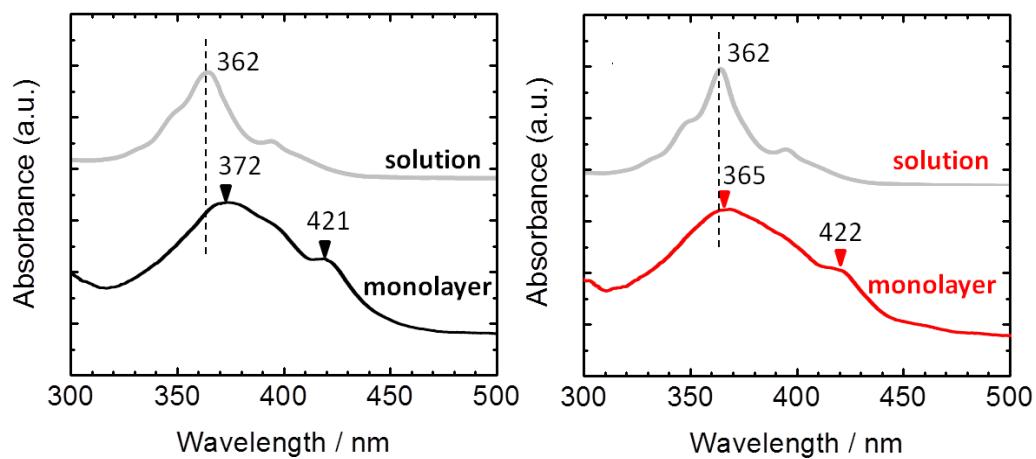


Figure 3-6 親水基構造の異なる HBC 誘導体のクロロホルム溶液と単分子膜の UV-vis スペクトルの比較。(左) HBC-TEG と (右) HBC-Ac-TEG

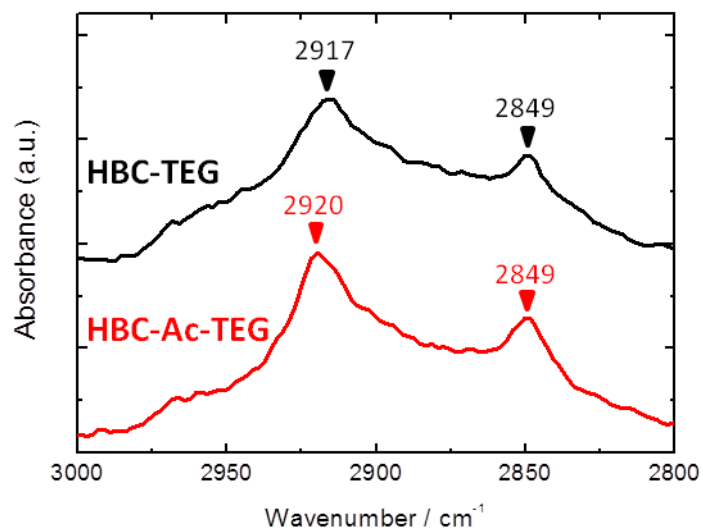


Figure 3-7 親水基構造の異なる両親媒性 HBC 誘導体の固体基板上単分子膜の外部反射法 FT-IR スペクトル (CH₂ 伸縮振動領域)。

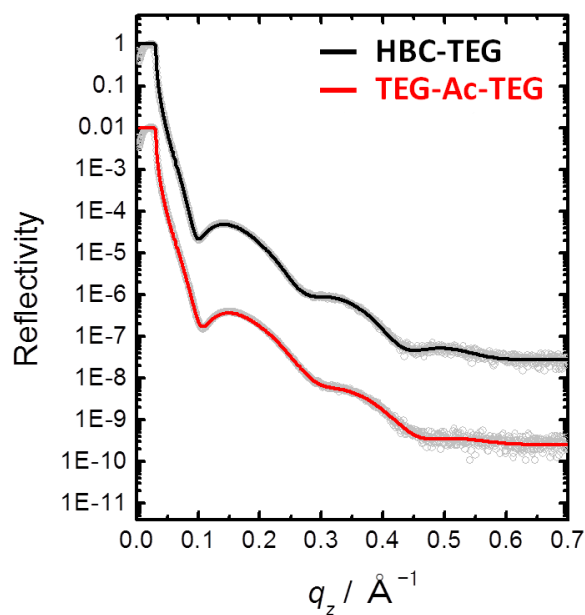


Figure 3-8 HBC-TEG と HBC-Ac-TEG の固体基板上単分子膜の 30 mN/m における XR プロファイル (パターン I)。
(図中のプロットが実測値、実線が解析結果)

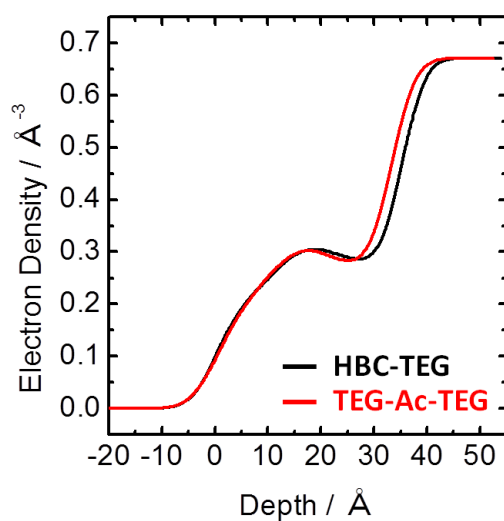


Figure 3-9 Figure 3-8 の解析によって得られた HBC-TEG と HBC-Ac-TEG 固体基板上単分子膜の電子密度プロファイル (パターン I)。

Table 3-2 パターン I の解析フィッティングパラメータ

	dodecyl chains			HBC moiety			Ph /Ac+ TEG			substrate
	l_d [Å]	ρ_d [Å ⁻³]	σ_d [Å]	l_H [Å]	ρ_H [Å ⁻³]	σ_H [Å]	l_T [Å]	ρ_T [Å ⁻³]	σ_T [Å]	σ_s [Å]
HBC-TEG	11.5	0.192	3.81	9.18	0.342	5.52	14.7	0.276	5.32	3.39
HBC-Ac-TEG	11.4	0.178	3.93	6.96	0.386	5.77	15.0	0.265	5.98	3.60

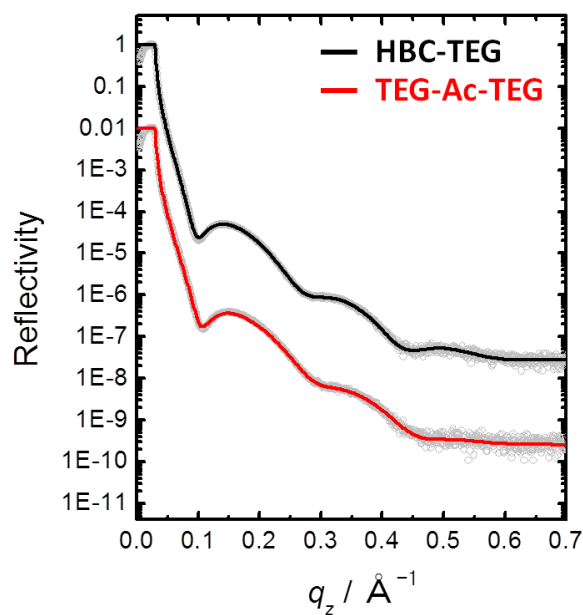


Figure 3-10 HBC-TEG と HBC-Ac-TEG の固体基板上単分子膜の 30 mN/m における XR プロファイル（パターン II）。
（図中のプロットが実測値、実線が解析結果）

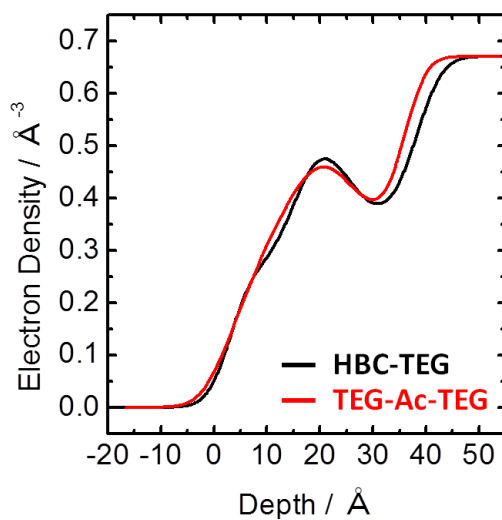


Figure 3-11 Figure 3-10 の解析によって得られた HBC-TEG と HBC-Ac-TEG 固体基板上単分子膜の電子密度プロファイル（パターン II）。

Table 3-3 パターン II の解析フィッティングパラメータ。

	aggregates			dodecyl chains			HBC moiety			Ph/Ac + TEG			substra
	l_a [Å]	ρ_a [Å ⁻³]	σ_a [Å]	l_d [Å]	ρ_d [Å ⁻³]	σ_d [Å]	l_H [Å]	ρ_H [Å ⁻³]	σ_H [Å]	l_T [Å]	ρ_T [Å ⁻³]	σ_T [Å]	
HBC-TEG	3.18	0.0185	3.78	12.3	0.266	3.32	9.00	0.539	4.22	13.7	0.367	4.54	3.89
HBC-Ac-TEG	4.06	0.0355	2.90	12.0	0.272	4.78	7.87	0.61	6.97	12.0	0.366	5.11	3.28

第4節 親水基構造の異なる電子ドナー型両親媒性 HBC 誘導体単成分単分子膜の光電流評価

Figure 3-12 には、30 mN/m で膜移行した HBC-Ac-TEG 膜の電流 - 時間プロファイルを示す。HBC-Ac-TEG 膜では、光の照射を行ったにも関わらず、電流の発生が見られなかった。一方、30 mN/m で移行した HBC-TEG 単分子膜の光電流値は 2.34 pA であることはすでに述べた。この光電流値の違いが表れた理由の一つには、単分子膜内の分子の充填構造・秩序性の違いにあると推察する。HBC-Ac-TEG 膜の UV-vis スペクトルから、単分子膜内の HBC 部位が乱れた状態で充填されていることが示された。また、XR 解析結果からは、HBC 部位が水面の法線方向に対して大きく傾いていることが予想される。このことから、HBC-Ac-TEG 膜内では、HBC 間の相互作用が弱く、 π 表面どうしの重なりが小さくなったと考えられる。低分子系有機半導体においては、 π - π 表面間のホッピング伝導によってキャリアが移動することが知られているが、HBC-Ac-TEG 膜内での HBC 部位の充填構造がキャリア伝導によって不利であったため、今回は電流値として観測することが出来なかったものと予想される。

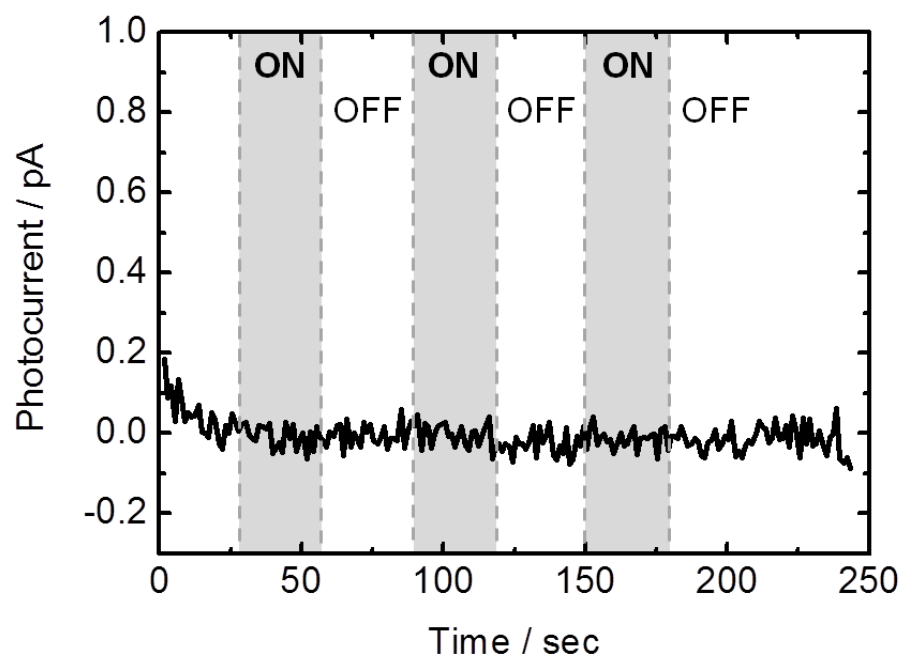


Figure 3-12 表面圧 30 mN/m で移行された HBC-Ac-TEG 単分子膜の電流 - 時間プロファイル。

第5節 結論

本章では、親水基構造の一部分が異なる両親媒性 HBC 誘導体 HBC-TEG と HBC-Ac-TEG を用いて、Langmuir 膜、固体基板上移行膜を作製し、それぞれの膜構造評価と固体基板上移行膜の光電流特性を検討した。HBC-TEG と同様、HBC-Ac-TEG も水面上で安定な単分子膜を形成した。また、HBC-Ac-TEG 単分子膜に関して、 π -A 等温線測定と同時に行った BAM 観察でも、HBC-TEG と同様の傾向が見られた。具体的には、表面圧が 0 mN/m の領域で既に固体様のドメインが観察されており、膜物質を水面上に展開した直後に形成されているものと思われる。また表面圧が高い領域では、凝縮相ドメインが面内の圧縮で寄せ集められることで単分子膜を形成しているものと思われる。また、水面上 HBC-Ac-TEG 単分子膜の XR 解析の結果からは、HBC 部位は水面の法線方向に対して大きく傾いている状態で充填されていることも分かった。

固体基板上単分子膜の UV-vis スペクトル測定からは、HBC-TEG 単分子膜内の HBC 部位は自身の強い相互作用によって秩序性の高いスリップスタック配列構造をとるのに対して、HBC-Ac-TEG 単分子膜内では HBC 部位間の相互作用の程度は弱いことが分かった。また、固体基板上単分子膜の FT-IR スペクトル測定から、HBC-TEG 単分子膜内ではドデシル鎖はオールトランス状態をとっている一方で、HBC-Ac-TEG 単分子膜内では、オールトランス状態の中に若干の乱れが含まれていることも示された。さらには、固体基板上単分子膜の XR 解析を行ったところ、2 パターンの解析結果が得られたが、パターンⅡの方が解析から得られた電子数と、分子構造から見積もった電子数がよく一致した。パターンⅡの HBC-Ac-TEG 膜内の HBC 層の厚さは、HBC-TEG 膜内のそれと比べて薄いことが明らかになり、これは、水面上単分子膜の XR 解析結果と一致した。これまでの構造解析の結果から予想されるそれぞれの化合物の単分子膜の模式図を Figure 3-13 に示す。

固体基板上 HBC-Ac-TEG 単分子膜の光電流測定を行ったところ、光の ON/OFF に伴った電流値の変化は見られなかった。これは、UV-vis スペクトルと XR 解析からも示されているように、HBC-Ac-TEG 単分子膜内では、HBC 部位間の相互作用が極めて弱く、キャリア輸送に有効な π 共役系の大きな重なりが達成出来なかったことに起因すると考えられる。つまり、HBC-Ac-TEG は均一な単分子膜こそ形成するものの、膜内での HBC 部位の充填構造がキャリア輸送に不利であったために、今回光電流を検出することが出来なかったものと思われる。

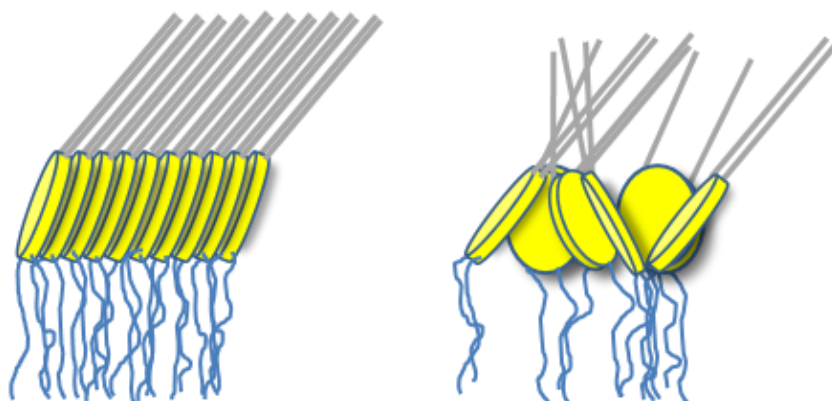


Figure 3-13 (左) HBC-TEG と (右) HBC-Ac-TEG 単分子膜内の分子充填模式図。

第三章参考文献

- [1] W. Jin, Y. Yamamoto, T. Fukushima, N. Ishii, J. Kim, K. Kato, M. Takata, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 9434 (2008).
- [2] J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimamura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, T. Aida, *Science*, **304**, 1481 (2004).
- [3] A. J. Fleming, J. N. Coleman, A. B. Dalton, A. Fechtenkötter, M. D. Watson, K. Müllen, H. J. Byrne, and W. J. Blau, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 37 (2003).
- [4] J. Piriš, M. G. Debije, N. Stutzmann, B. W. Laursen, W. Pisula, M. D. Watson, T. Bjørnholm, K. Müllen and J. M. Warman, *Adv. Funct. Mater.*, **14** 1053, (2004).
- [5] M. Kasha, H. R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.*, **11**, 371 (1965).
- [6] D. R. Scaung Ed, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Colloid and Interface Science*, ACS Publications (1990).
- [7] C. Akabane, N. Kato, K. Iimura, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **24**, 012023 (2011).

第四章

電子ドナー／アクセプター結合型両親媒性 HBC
誘導体単成分単分子膜の構造と光電流特性評価

第1節 序論

電子ドナーとアクセプター部位を共存させると、光照射によって発生した励起子からフリーなキャリアへの電荷分離がスムーズに行われるようになる。しかしながら、電子ドナーとアクセプターは、一般的にそれぞれが別個に組織化してドメインを形成するよりも、両者が互いに積み重なる傾向が強く、電荷移動 (CT) 錯体を形成する [1-3]。その結果、発生したキャリアはここでトラップされ、失活してしまう。また、電子ドナーとアクセプターの分子レベルでの混合状態は、光電変換素子には不向きであり、効率的なエネルギー輸送・移動には、電子ドナーとアクセプターそれぞれのドメインの形成と、その内部での各分子の高い配列秩序性が重要であることから、薄膜内の充填構造等の精緻な制御が不可欠となる。これらを達成するアプローチの一つに、1分子内に電子ドナーと電子アクセプター部位を併せ持つ化合物の利用が挙げられる。これまでに述べた HBC-TEG 分子では、HBC が電子ドナーとして機能するが、本章では、その HBC-TEG の親水基末端に、電子アクセプター部位であるフラーレン (C_{60}) やトリニトロフルオレノン (TNF) を付与した化合物を用いることとした。これらの化合物が伸長した状態で単分子膜を作製することが出来れば、電子ドナーとアクセプター部位のそれぞれ適切な空間配置が達成され、電子ドナーとアクセプターのそれぞれを秩序よく配列させることが出来る。そうすることで、ホールと電子のそれぞれのキャリアパスが確保できる。

本章では、HBC-TEG 化合物の親水基末端に、電子アクセプター部位を付与した3種類の化合物の単分子膜を作製し、それらの膜構造と光電流特性について調べた。第3節 3-1 で水面上単分子膜のキャラクタリゼーション、3-2 では固体基板上の単分子膜の構造評価を行った。そして、第4節では、それぞれの化合物の固体基板上単分子膜の光電流特性を調べた。

第2節 実験方法

2-1 試料作製

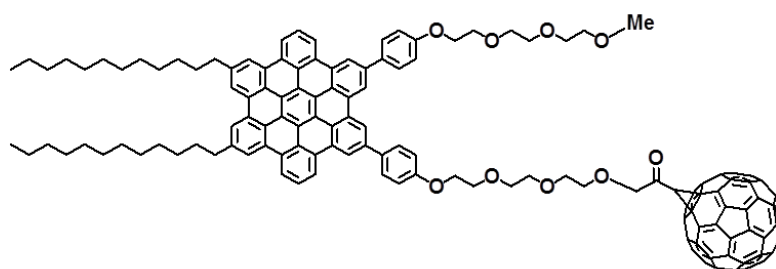
本章で使用した電子ドナー／アクセプター型両親媒性 HBC 誘導体の構造式を Figure 4-1 に示す。それぞれの化合物は、電子アクセプター部位として、片側の親水基に C_{60} 、あるいは TNF、または親水基両末端に TNF を持つ（以下、HBC-TEG-mono C_{60} 、HBC-TEG-monoTNF、HBC-TEG-bisTNF と称する）。この化合物は、共同研究者である山本洋平先生（筑波大学）、福島孝典先生（東京工業大学）に提供していただき、それ以上精製することなく用いた。また、この化合物の合成手順の詳細は、参考文献 [4, 5] にて報告されている。展開溶媒はクロロホルム（同仁化学）とし、濃度約 2.5×10^{-7} mol/ml になるよう展開溶液を調製した。また、化合物が溶けにくい場合は、超音波照射を行った。

実験には、KSV 製 Langmuir トラフを用いた。表面圧は白金製プレートを用いて Wilhelmy 法によって検出した。下層水は、超純水装置（ELGA, UHQ-2/PS）によりつくられた超純水（電気抵抗 $> 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$ ）を用いた。 π -A 等温線測定と膜移行操作は、水面温度 20°C で行った。膜物質を含むクロロホルム溶液を清浄な水面上に展開し、溶媒を蒸発させた後、 $10 \text{ \%}/\text{min}$ にて目的表面圧まで圧縮した。その後、一定圧制御モードに切り替え、30 分間以上一定圧制御を行った後、固体基板上に移行した。LB 法によって固体基板上への移行を行ったところ、固体基板上単分子膜の AFM 画像でひびの様な欠陥が確認されたため、移行方法をスクーピングアップ法に変更することとした。固体基板の引き上げ速度は $1 \text{ mm}/\text{min}$ とした。

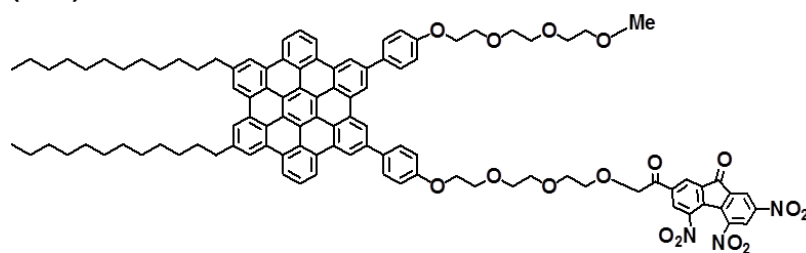
また、外部反射法 FT-IR スペクトル測定、固体基板上 XR 測定、光電流測定は、最表面が $2 \text{ }\mu\text{m}$ の酸化層で覆われているシリコンウエハ（TEMCO）上に移行した単分子膜試

料に対して行った。固体基板上単分子膜の UV-vis スペクトル測定用の単分子膜試料の基板としては、スライドガラス（松浪硝子工業）を使用した。それぞれの基板は、使用前に RCA 洗浄を施した。

(a) HBC-TEG-monoC₆₀



(b) HBC-TEG-monoTNF



(c) HBC-TEG-bisTNF

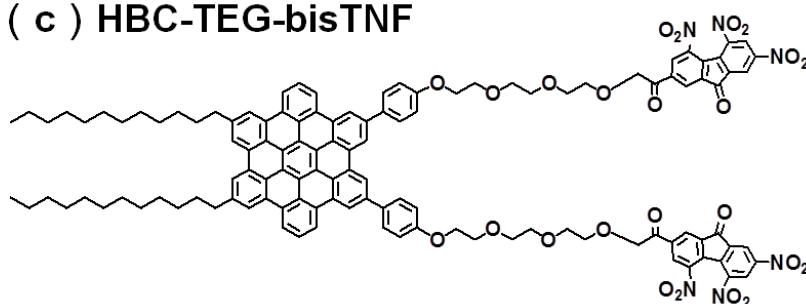


Figure 4-1 電子ドナー／アクセプター結合型両親媒性 HBC 誘導体。

(a) HBC-TEG-monoC₆₀、(b) HBC-TEG-monoTNF、(c) HBC-TEG-bisTNF

2-2 単分子膜の構造評価

2-2-1 XR 測定

水面上単分子膜の XR 測定は、SPRING-8 BL37XU ビームラインで行った。使用した X 線のエネルギーは 15 keV ($\lambda = 0.827 \text{ \AA}$) であった。検出器には、二次元検出器 PILATUS を用いた。

実験ハッチ内の試料台の上に設置した片手バリアの Langmuir トラフを用いて測定を行った。表面圧は濾紙製プレートを用いた Wilhelmy 法によって検出した。SPRING-8 での XR 測定の間は、試料台の上にアクリルボックスをかぶせて、外乱の影響と下層水の蒸発を抑えた。圧縮速度は 20 mm/min とし、移行圧に相当する分子占有面積に達したところで圧縮をやめ、XR 測定を行った。測定範囲は $0.005 - 2.95^\circ$ ($q_z = 0.0 - 0.78 \text{ \AA}^{-1}$) とした。

固体基板上単分子膜の XR 測定は、Rigaku 製 Smart Lab 薄膜評価用試料水平型 X 線回折装置にて行った。X 線には、CuK α 線 (1.541 \AA) を使用し、測定範囲は、 $\alpha = 1 - 10.0^\circ$, ($q_z = 0 - 0.71 \text{ \AA}^{-1}$) とした。

水面上単分子膜、固体基板上単分子膜両方の反射率プロファイルは、ボックスモデルによってフィッティング解析を行った。本章で使用したボックスモデルは、最表面の凝集体層、ドデシル層、HBC 部位、親水層の 4 層構成とした。これらの解析は、Motofit program を用いて行われた。

2-2-2 固体基板上 UV-vis スペクトル測定

固体基板上 UV-vis スペクトル測定には、日本分光製の V-660 を用いた。単分子膜を

移行したスライドガラスが、光路に対して垂直に立つよう設置した。溶液試料の測定の際には、石英セルを用いた。また、それぞれの試料測定の際のリファレンスには、展開溶媒であるクロロホルムで満たした石英セルと清浄なスライドガラスを用いた。走査速度は 400 nm/min とし、取り込み間隔とバンド幅は共に 0.5 nm とした。

2-2-3 外部反射法 FT-IR スペクトル測定

この測定には、Thermo Fisher Scientific 製の Magna-IR Spectrometer 8600を用いた。本章の測定では外部反射法を採用し、s 偏光を試料表面に対して35°で入射することで測定した。試料表面で反射した赤外光は、MCT検出器によって検出した。測定室内を乾燥空気（FT-IRパージガスジェネレーター 7 5-6 2 Balston、Parker）で数時間置換してから測定を行うことで、水蒸気と二酸化炭素の影響を排除した。また、測定の積算回数は2000、分解能は4 cm⁻¹とした。

2-3 面内の光電流特性評価

固体基板上に移行した単分子膜上に楕形のマスクを設置し、その上から金を蒸着することで電極を作製した。本測定で使用した電極のマスクは、電極数 20 本、ギャップ幅 100 μm、電極の重なり 2.5 mm であった。電極作製後、試料を真空チャンバー内に設置し、おおよそ 2×10⁻⁵ mbar になるまで減圧した。その後、プローブを金電極に接触させて、所定の電圧 (+5 V) を印加した状態で、Xe ランプを ON/OFF し、ダーク条件と光照射条件での光電流値の差を発生量として検出した。光源には朝日分光製ハイパワーキセノン光源 (300 W) を用い、測定では強度を 30 % に弱めて、赤外光カットフィルターを通してから試料に照射した。なお、光電流測定には KEITHLEY 4200 を用いた。

第3節 電子ドナー／アクセプター結合型両親媒性 HBC 誘導体単成分単分子膜の構造評価

3-1 水面上の電子ドナー／アクセプター結合型誘導体単分子膜の構造解析

Figure 4-2 (a - c) には、電子ドナー／アクセプター結合型誘導体の 20 °C における π -A 等温線を示す。電子アクセプター部位を持たない HBC-TEG に比べると、任意の表面圧における分子占有面積が明らかに大きい。また、崩壊圧も HBC-TEG 単分子膜に比べて小さいことから、これらの単分子膜が HBC-TEG 単分子膜に比べて不安定であることが示唆された。

Figure 4-3 (a - c) 各化合物の 10、20 mN/m における XR プロファイル（上段）とそれらの解析によって得られた電子密度プロファイル（下段）を示す。これらの XR プロファイルの解析の初期の段階では、以下の3つを仮定した。

- (i) 電子アクセプター部位を持たない HBC-TEG 単分子膜が 4 ボックスモデルで最適なフィッティングが出来たことと、電子ドナー／アクセプター結合型誘導体の電子アクセプターが TEG 鎖の末端に付与されていることを考慮すると、今回のフィッティング解析において、最表面の凝集体層、ドデシル鎖層、HBC 層、親水基層、電子アクセプター層の 5 ボックスモデルで最適な結果が得られる。
- (ii) 電子アクセプターは親水基末端に付与されており、電子アクセプター部位のみの大きさはおよそ 12 Å であるので、電子ドナー／アクセプター結合型誘導体は、HBC-TEG 単分子膜に比べてより厚い単分子膜を形成し、電子アクセプター部位の大きさに匹敵する膜厚の差が現れる。

(iii) π -A 等温線から、それぞれの化合物は同じ表面圧において、電子アクセプター部位を持たない HBC-TEG よりも大きな分子占有面積を有する (= 単分子膜内の分子密度が低い) ので、XR フィッティングにおいて、各化合物のそれぞれの層の電子密度は HBC-TEG のそれを超えない。

実際にフィッティングを行ってみると、予想とは異なり、5 ボックスモデルでは良好な解析結果が得られなかったが、4 ボックスモデルを適用することで最適なフィッティング結果を得られることがわかった。また、HBC 層と親水基層の電子密度は、HBC-TEG のそれよりも大きいことも示された。さらに、実際に得られた膜厚は、HBC-TEG と同程度あるいはそれよりも薄いことも分かった。これらの結果から、電子アクセプター部位が HBC 部位あるいは親水鎖中に入り込んでいるモデルを仮定し、それに基づいて解析パラメータの妥当性を検討した。

ここでのフィッティングの例を、10 mN/m における HBC-TEG-monoC₆₀ 単分子膜の解析結果を用いて説明する。10 mN/m における HBC-TEG-monoC₆₀ の分子占有面積は、112.2 Å²/molec. であり、XR 解析で得られたフィッティングパラメータから電子数を求めると、ドデシル鎖、HBC 部位、親水基部位の電子数はそれぞれ 192.2、602.0、382.5 であった。一方、2 本のドデシル鎖、HBC 部位、2 本の親水基、C₆₀ 部位、TNF 部位の構造から見積もられる電子数は、194、266、258、389、181 である。ドデシル鎖に関しては解析結果と理論数がよく一致しているが、HBC 層と親水基層に関しては、理論値に比べて電子数が過剰であることが分かる。HBC 層と親水基層の過剰量はそれぞれ 336.0 と 124.5 であり、その合計は 460.5 であった。この過剰分が電子アクセプター部位に相当すると推察する。この値は、理論的な電子数 389 よりも大きい、上記のような電子アクセプターの振る舞いによって、親水基層に空隙が生じ、そこに水分子が入り込んだ（水和水も含む）ことで、このような電子の過剰をもたらしたと考える。なお、その過剰量は、

高い表面圧でより小さくなる傾向が見られたことから、これは圧縮によって水分子が存在出来るスペースが減少したものと考えると、この考察も電子アクセプター部位が HBC 層と親水基層に入り込んでいるモデル図を支持する結果の一つであると言える。

解析で得られたフィッティングパラメータを Table 4-1 ~ 3 に示す。このような構造のドライビングフォースとしては、HBC-TEG-monoC₆₀ 場合はフラーレン部位の疎水性と考えられる。フラーレン部位は疎水性が強く、下層水中に存在することが不安定となるため、自発的に界面付近に存在することで、HBC の構造体形成を阻害すると推察する。HBC-TEG-monoTNF と HBC-TEG-bisTNF に関しては、HBC と TNF 基の間の電荷移動 (CT) 相互作用がドライビングフォースとして働いているものと思われる。HBC と TNF は両方とも比較的平面性の高い構造をしていることから、HBC 面と TNF 面をそれぞれ合わせるように相互作用していると考えられる。

このような構造では、親水基は下層水中で伸長しているのではなく、界面に向かって折れ曲がり、結果として全体の膜厚が減少することが予想される。また、分子密度が低いにも関わらず、親水基層の電子密度が高い値を示したのは、アクセプター部位の電子密度が高いためであり、アクセプター基が HBC 層だけではなく、部分的に親水基側に侵入していることに起因すると考える。これらの結果を考えると、HBC 層の電子密度が高いことと膜厚が短いことの結果は、HBC 部位とアクセプター部位との間の相互作用で説明できることが分かった。前項で述べたアクセプター部位が HBC 層に入り込むとしたモデルの妥当性が支持されたと言える。

さらに、HBC-TEG-monoTNF と HBC-TEG-bisTNF を比較すると、HBC 部位層の電子密度は HBC-TEG-monoTNF の方が高く、逆に親水基層に関しては HBC-TEG-bisTNF の方が高い。HBC-TEG-monoTNF の TNF 部位の一部分は親水基層にも入り込んでいるが、その大部分は HBC 層中に存在し、CT 相互作用を形成しているものと思われる。TNF の平面性のために、HBC - TNF 複合層は比較的秩序性の高いパッキングが達成されて

いるものと予想され、それによって電子密度が大きくなったと推察する。一方、HBC-TEG-bisTNF に関しては、分子占有面積の割には親水基の電子密度が高い。この場合も TNF が親水層に存在することで説明が出来る。また、TNF が親水基中に存在することが HBC 層の乱れの誘因となり、大きな分子占有面積がもたらされたと考える。

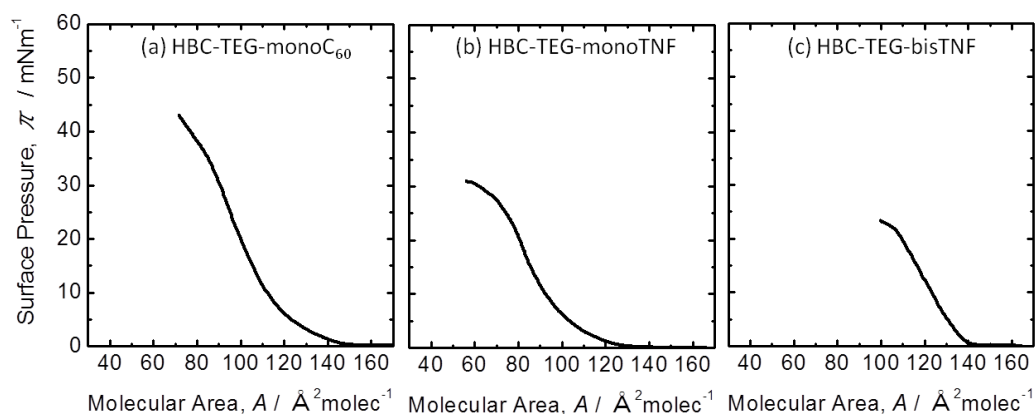


Figure 4-2 電子ドナー／アクセプター結合型 HBC 化合物の π -A 等温線 (20°C)。

(a) HBC-TEG-monoC₆₀、(b) HBC-TEG-monoTNF、(c) HBC-TEG-bisTNF

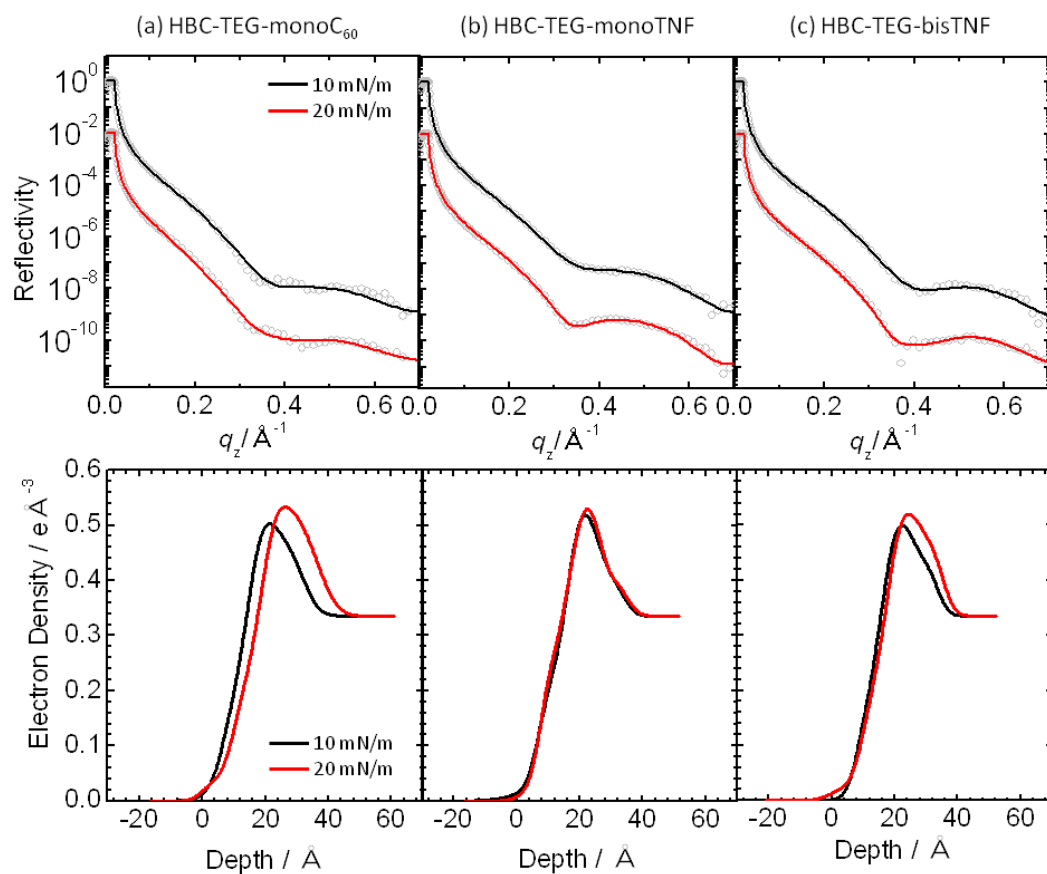


Figure 4-3 水面上電子ドナー／アクセプター結合型 HBC 化合物単分子膜の XR プロファイルと電子密度プロファイル
(図中のプロットが実測値、実線が解析結果)。

(a) HBC-TEG-monoC₆₀、(b) HBC-TEG-monoTNF、(c) HBC-TEG-bisTNF

Table 4-1 水面上 HBC-TEG-monoC₆₀ 単分子膜の XR フィッティングパラメータ。

π [mNnm ⁻¹]	aggregates			dodecyl chains			HBC moiety			Ph + TEG			substrate
	l_a [Å]	ρ_a [Å ⁻³]	σ_a [Å]	l_d [Å]	ρ_d [Å ⁻³]	σ_d [Å]	l_H [Å]	ρ_H [Å ⁻³]	σ_H [Å]	l_T [Å]	ρ_T [Å ⁻³]	σ_T [Å]	σ_s [Å]
10	2.26	1.77E-6	6.12	8.00	0.213	2.90	9.57	0.561	5.12	8.16	0.418	3.62	2.90
20	9.85	0.0355	2.90	9.00	0.213	3.2636	9.89	0.568	3.71	8.42	0.497	6.61	4.78

Table 4-2 水面上 HBC-TEG-monoTNF 単分子膜の XR フィッティングパラメータ。

π [mNnm ⁻¹]	aggregates			dodecyl chains			HBC moiety			Ph + TEG			substrate
	l_a [Å]	ρ_a [Å ⁻³]	σ_a [Å]	l_d [Å]	ρ_d [Å ⁻³]	σ_d [Å]	l_H [Å]	ρ_H [Å ⁻³]	σ_H [Å]	l_T [Å]	ρ_T [Å ⁻³]	σ_T [Å]	σ_s [Å]
10	9.99	0.0353	5.78	9.65	0.222	2.96	9.00	0.579	3.50	9.02	0.397	3.58	2.91
20	7.15	0.0208	2.80	9.42	0.259	2.80	9.20	0.570	3.94	9.20	0.399	2.80	2.80

Table 4-3 水面上 HBC-TEG-bisTNF 単分子膜の XR フィッティングパラメータ。

π [mNnm ⁻¹]	aggregates			dodecyl chains			HBC moiety			Ph + TEG			substrate
	l_a [Å]	ρ_a [Å ⁻³]	σ_a [Å]	l_d [Å]	ρ_d [Å ⁻³]	σ_d [Å]	l_H [Å]	ρ_H [Å ⁻³]	σ_H [Å]	l_T [Å]	ρ_T [Å ⁻³]	σ_T [Å]	σ_s [Å]
10	1.85	0.0317	3.01	7.48	0.213	3.39	9.17	0.521	3.24	7.98	0.438	3.01	3.00
20	9.97	0.0258	3.95	8.00	0.218	3.16	9.40	0.546	3.35	8.00	0.466	3.89	3.00

3-2 固体基板上に移行した電子ドナー／アクセプター結合型両親媒性 HBC 誘導体単成分単分子膜の構造解析

Figure 4-4 には、20 mN/m で固体基板上に移行した電子ドナー／アクセプター結合型両親媒性 HBC 誘導体の単成分単分子膜と、クロロホルム溶液の UV-vis 吸収スペクトルを示す。クロロホルム溶液のスペクトルでは、どの化合物においても 362–366 nm 付近に主要な吸収ピークを確認することが出来る。362 nm のピークは、HBC が高い分散状態をとる場合に確認されるピークであり [6]、Kasha の理論で述べられているように、発色団の配列・配向と UV-vis スペクトルにおけるピーク位置は密に関係している[7]ことを考慮すると、これらの化合物のクロロホルム溶液では、HBC 同士の相互作用の程度が極端に小さいことが推察される。一方、固体基板上の電子ドナー／アクセプター結合型両親媒性 HBC 誘導体の単成分単分子膜 UV-vis スペクトルをみると、クロロホルム溶液の場合と大きく変わらない位置に吸収ピークが観察された。これは、電子アクセプター部位を持たない HBC-TEG 分子の傾向と異なる点であり、電子ドナー／アクセプター結合型両親媒性 HBC 誘導体単成分では、単分子膜とした場合にも、HBC 間の相互作用が弱いことを示唆している。

TNF 基を持つ HBC 化合物に関して、CT 相互作用の有無は、UV-vis スペクトルで確認することが出来る。Figure 4-5 には、例として、HBC-TEG-bisTNF 単分子膜 (20 mN/m) の、主要な吸収帯よりも長波長領域の UV-vis スペクトルを示す。CT 錯体が形成されると、510 と 640 nm 付近に吸収ピークが現れることが報告されている [5] が、Figure 4-5 のスペクトルでも、小さいながらも CT 錯体由来のピークが観察され、確かに CT 錯体は形成していることが示された。HBC-TEG-monoTNF では、明瞭なピークこそ観察されなかったものの、HBC-TNF 間で CT 錯体は形成していると推察する。

Figure 4-6 には、固体基板上に移行した電子ドナー／アクセプター結合型両親媒性

HBC 誘導体の単成分単分子膜の炭化水素鎖の振動伸縮バンドに相当する領域の FT-IR スペクトルを示す。2849–50 cm⁻¹ と 2917–18 cm⁻¹ のピークは、CH₂ 基の対称、非対称伸縮振動バンドに相当し、炭化水素鎖がオールトランス状態をとっていることを表している。一方、炭化水素鎖がゴーシュ状態をとる場合には、オールトランス状態のピーク (2849–50 cm⁻¹ と 2917–18 cm⁻¹) よりも高波数側にシフトしたピークが観察されるはずである [8]。固体基板上 HBC-TEG 単分子膜のドデシル鎖がオールトランス状態をとることは、第三章第 3 節 3–2 の Figure 3-7 で示した。一方、電子ドナー／アクセプター結合型誘導体単分子膜の FT-IR スペクトルをみると、(c) HBC-TEG-monoTNF に関しては、大きな分子占有面積を示すにも関わらず、2849 cm⁻¹ と 2918 cm⁻¹ にピークが確認されていることから、これら単分子膜内でも炭化水素鎖はオールトランス状態であることが示された。一方、(b) HBC-TEG-monoC₆₀ と (d) HBC-TEG-bisTNF に関しては、ピーク位置が 2919 cm⁻¹ にシフトしており、単分子膜内のドデシル鎖には若干の乱れが含まれることが示唆された。この結果は、(b) HBC-TEG-monoC₆₀ と (d) HBC-TEG-bisTNF は、任意の表面圧において (c) HBC-TEG-monoTNF に比べて大きな分子占有面積を示す (Figure 4-2) ことから考えても矛盾しない。

Figure 4-7 には、電子ドナー／アクセプター結合型誘導体の固体基板上単分子膜の XR プロファイル (上段) と電子密度プロファイル (下段) を示す。ここでは移行圧は 10 と 20 mN/m とした。水面上単分子膜でみられた傾向と同様、圧縮に伴うフリンジ位置の低 q_z 側へのシフトが見られた。解析によって得られたパラメータを Table 4-5 ~ 7 に化合物ごとにまとめた。固体基板上単分子膜の解析パラメータと水面上単分子膜の解析パラメータはほぼ同じであることから、両者は水面上での構造を保ったまま基板上に移行されたものと思われる。XR の解析で得られた値を用いて、ドデシル鎖の傾き角を算出した。Spartan'10 ソフトウェアで算出された値が 16.0 Å である一方で、HBC-TEG-monoC₆₀、HBC-TEG-monoTNF、HBC-TEG-bisTNF の単成分単分子膜の解析に

よって得られたドデシル鎖の厚さは 9.42、9.94、9.85 Å だったことから、それぞれの分子内のドデシル鎖は 53.9°、51.6°、52.0° 傾いた状態で充填されていると見積もった。分子占有面積が広いにも関わらず、オールトランス状態を保つことが出来たのは、ドデシル鎖の大きな傾きのためだと考えられる。

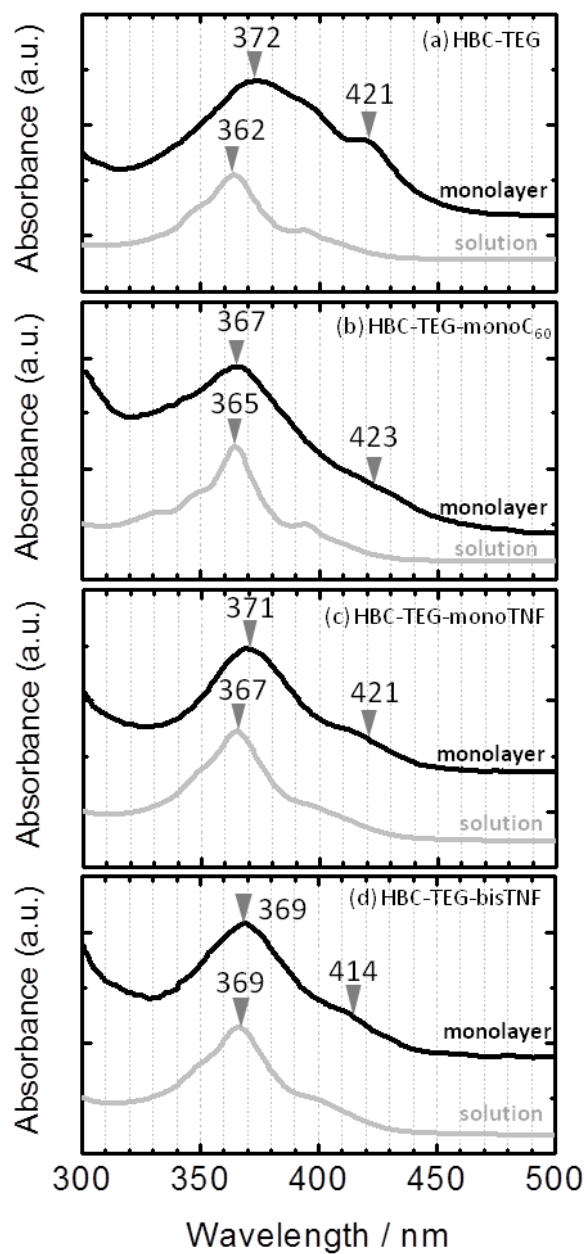


Figure 4-4 電子ドナー／アクセプター結合型 HBC 誘導体のクロロホルム溶液とスライドガラス上単分子膜 (20 mN/m) の UV-vis スペクトルの比較。
(a) HBC-TEG、(b) HBC-TEG-monoC₆₀、(c) HBC-TEG-monoTNF、
(d) HBC-TEG-bisTNF

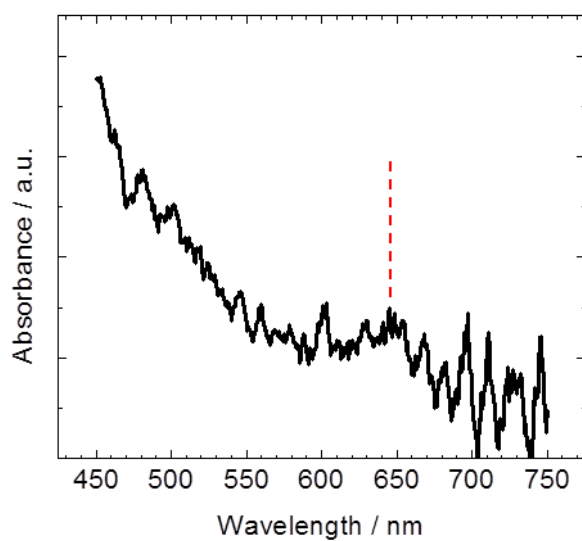


Figure 4-5 長波長域の UV-vis スペクトルによる CT 錯体形成の有無の確認 (HBC-TEG-bisTNF 単分子膜、20mN/m)。

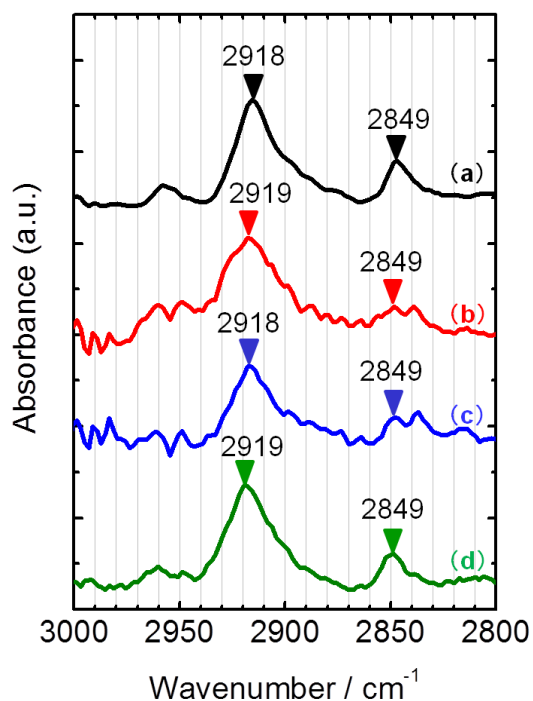


Figure 4-6 20 mN/m で移行した固体基板上単分子膜の外部反射法 FT-IR スペクトル (CH_2 伸縮振動領域)。(a) HBC-TEG、(b) HBC-TEG-monoC₆₀、(c) HBC-TEG-monoTNF、(d) HBC-TEG-bisTNF

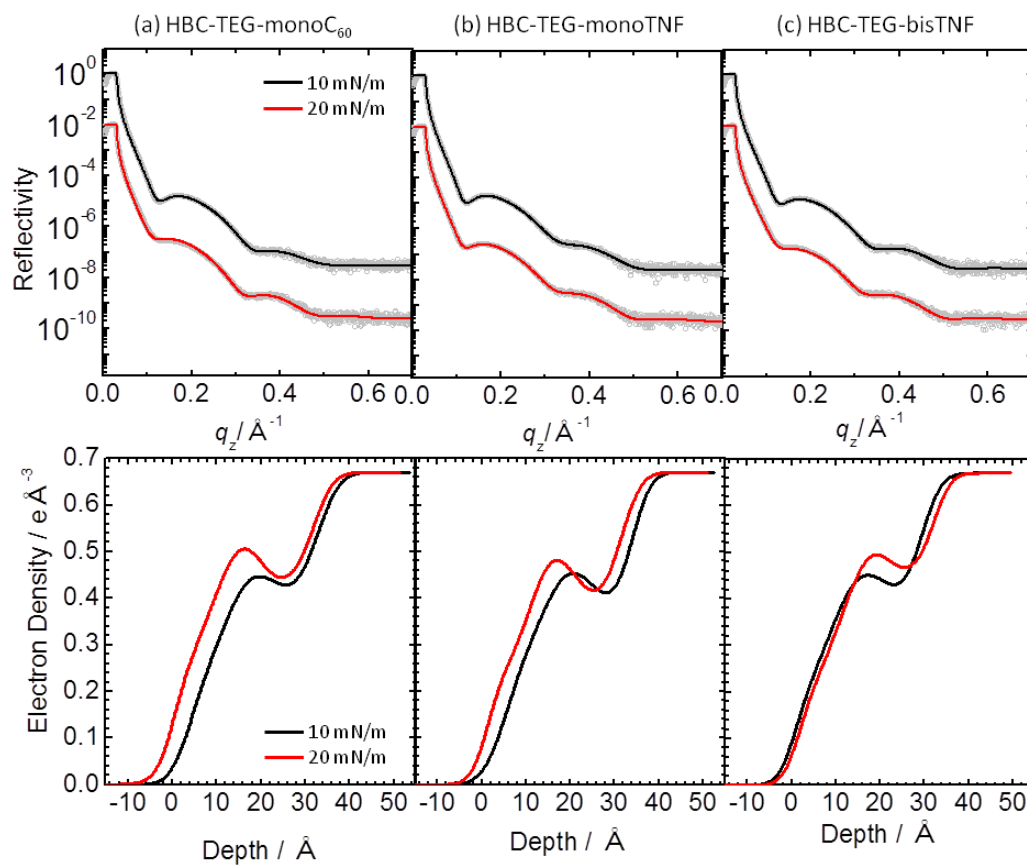


Figure 4-7 固体基板上電子ドナー／アクセプター結合型 HBC 化合物単分子膜の XR プロファイル（上段）と電子密度プロファイル（下段）。
 （図中のプロットが実測値、実線が解析結果）
 (a) HBC-TEG-monoC₆₀、(b) HBC-TEG-monoTNF、(c) HBC-TEG-bisTNF

Table 4-5 固体基板上 HBC-TEG-monoC₆₀ 単分子膜の
XR フィッティングパラメータ。

π [mNm ⁻¹]	aggregates			dodecyl chains			HBC moiety			Ph + TEG			substrate
	l_a [Å]	ρ_a [Å ⁻³]	σ_a [Å]	l_d [Å]	ρ_d [Å ⁻³]	σ_d [Å]	l_H [Å]	ρ_H [Å ⁻³]	σ_H [Å]	l_T [Å]	ρ_T [Å ⁻³]	σ_T [Å]	σ_s [Å]
10	3.34	7.84E-6	5.60	8.70	0.188	3.42	9.85	0.515	5.51	10.7	0.390	5.05	4.04
20	0.90	8.60E-3	2.98	9.42	0.231	2.90	9.88	0.568	5.56	12.5	0.423	3.39	3.65

Table 4-6 固体基板上 HBC-TEG-monoTNF 単分子膜の
XR フィッティングパラメータ。

π [mNm ⁻¹]	aggregates			dodecyl chains			HBC moiety			Ph + TEG			substrate
	l_a [Å]	ρ_a [Å ⁻³]	σ_a [Å]	l_d [Å]	ρ_d [Å ⁻³]	σ_d [Å]	l_H [Å]	ρ_H [Å ⁻³]	σ_H [Å]	l_T [Å]	ρ_T [Å ⁻³]	σ_T [Å]	σ_s [Å]
10	5.01	0.0178	2.90	9.42	0.237	3.68	9.40	0.546	6.00	10.0	0.355	5.71	3.44
20	1.38	2.19E-3	3.19	9.94	0.251	3.10	9.32	0.535	3.95	10.8	0.380	4.51	3.69

Table 4-7 固体基板上 HBC-TEG-bisTNF 単分子膜の
XR フィッティングパラメータ。

π [mNm ⁻¹]	aggregates			dodecyl chains			HBC moiety			Ph + TEG			substrate
	l_a [Å]	ρ_a [Å ⁻³]	σ_a [Å]	l_d [Å]	ρ_d [Å ⁻³]	σ_d [Å]	l_H [Å]	ρ_H [Å ⁻³]	σ_H [Å]	l_T [Å]	ρ_T [Å ⁻³]	σ_T [Å]	σ_s [Å]
10	0.517	1.08E-4	3.43	9.11	0.177	3.00	9.88	0.527	5.68	9.86	0.392	4.99	3.54
20	1.50	4.09E-5	3.50	9.85	0.192	3.00	9.90	0.540	5.34	10.9	0.460	3.00	3.13

第4節 電子ドナー／アクセプター結合型両親媒性 HBC 誘導体単成分単分子膜の光電流値評価

Figure 4-7 には、電子ドナー／アクセプター結合型両親媒性 HBC 誘導体の単成分単分子膜の光電流発生量を示す。なお、HBC-TEG-monoC₆₀ 単分子膜の移行圧は 30 mN/m とした。また、参考として 30 mN/m で移行した HBC-TEG 単分子膜の光電流発生を示す。なお、これらの光電流値は、分子密度が 30 mN/m における HBC-TEG 単分子膜と等しくなるように規格化した値である。電子ドナー／アクセプター結合型両親媒性 HBC 誘導体は、電子ドナーとアクセプターが共存しているため、単分子膜内で電荷分離がスムーズに行われる、ひいては増大した光電流値が得られることが期待された。しかし、実際には HBC-TEG 単分子膜よりもかなり小さな電流値が観測された。これは、電子アクセプター部位が HBC 間に入り込んだことに起因すると考えられる。本来であれば、HBC 同士が相互作用して形成する構造体がキャリアパスとして機能するはずであるが、HBC 層へのアクセプター部位の侵入によって、HBC の構造体形成が妨げられ、キャリアパスの機能を果たさなくなったと推察する。したがって、電子ドナーとアクセプターの共存によって電荷分離が促進されても、発生したキャリアを効率よく取り出すパスを確保できなかったことから、電流値の増大には至らなかったと考えられる。

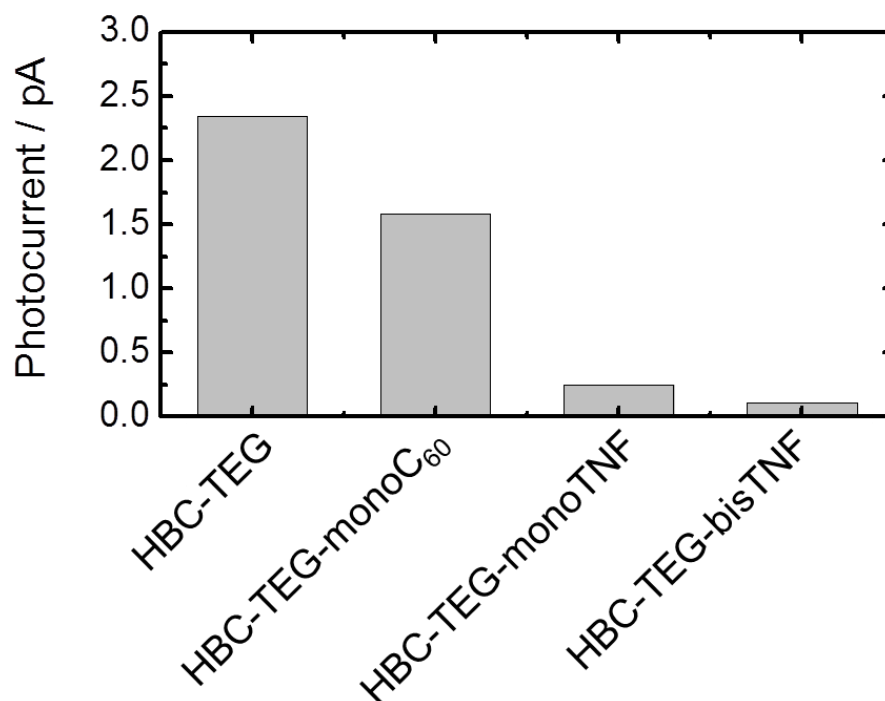


Figure 4-7 各化合物の固体基板上単分子膜の光電流値。

HBC-TEG-monoTNF と HBC-TEG-bisTNF 単分子膜に関しては移行圧を 20 mN/m とした。また、HBC-TEG-monoC₆₀、HBC-TEG 単分子膜に関しては、移行圧は 30 mN/m とした。なお、ここで示した光電流値は、分子密度が同じになるよう規格化した。

第5節 結論

本章では、電子ドナー／アクセプター結合型両親媒性 HBC 誘導体の単分子膜を作製し、水面上・固体基板上移行膜の構造解析を行い、また、固体基板上移行膜の光電流発生量を、電子アクセプター部位を持たない HBC-TEG のそれと比較した。電子ドナー／アクセプター結合型両親媒性 HBC 誘導体は、電子アクセプター部位を持たない化合物 HBC-TEG よりも崩壊圧が低いことから、不安定な膜を形成することが分かった。水面上単分子膜においては、電子アクセプター部位の疎水性やあるいは HBC 間との相互作用によって、電子アクセプターは HBC 層と親水基層に侵入していると考えられる。また、そのような構造は、表面圧が高い領域でも解消されることはなかった。アクセプターの侵入により、HBC 部位の相互作用が阻害され、それが UV-vis スペクトルのピーク位置に反映されたと予想される。Figure 4-8 に、電子ドナー／アクセプター結合型両親媒性 HBC 誘導体単成分単分子膜の分子充填の模式図を示す。本来、キャリアパスとして機能するはずの HBC 構造体の秩序性が低下し、効率よくキャリアを輸送出来なかったために、電子ドナーとアクセプターが共存しているにも関わらず、電子アクセプターを持たない HBC-TEG よりも小さい光電流値を示したものと思われる。本章の検討より、電子ドナーとアクセプターの共存と合わせて、キャリアパスを確保する必要性が示された。

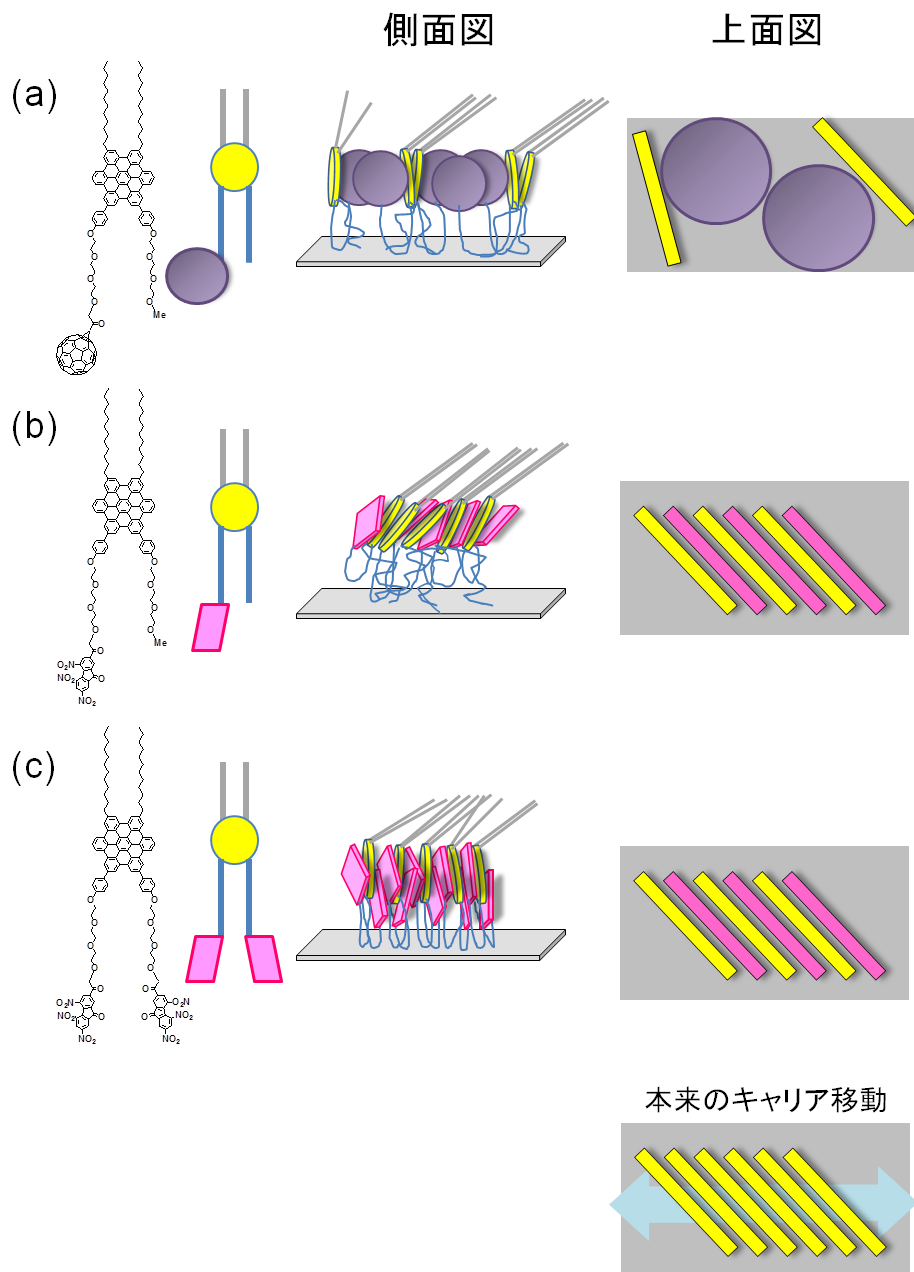


Figure 4-8 電子ドナー／アクセプター結合型両親媒性 HBC 誘導体分子の単分子膜内での充填の様子。(a) HBC-TEG-monoC₆₀、(b) HBC-TEG-monoTNF、(c) HBC-TEG-bisTNF

第四章参考文献

- [1] J. Luo, L. Zhang, J. Zhu, *Adv. Mater.*, **15**, 579 (2003).
- [2] C. A. Gueymard, D. Myers, K. Emery, *Solar Energy*, **73**, 443 (2002).
- [3] S. Ito, Md. Khaja Nazeeruddin, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Péchy, M. Jirousek, A. Kay, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **14**, 589 (2006).
- [4] Y. Yamamoto, G. Zhang, W. Jin, T. Fukushima, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, T. Minari, K. Tsukagoshi, T. Aida, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **106**, 21051 (2009).
- [5] Y. Yamamoto, T. Fukushima, Y. Suna, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, M. Taniguchi, T. Kawai, T. Aida, *Science*, **314**, 1761 (2006).
- [6] A. J. Fleming, J. N. Coleman, A. B. Dalton, A. Fechtenkotter, M. D. Watson, K. Müllen, H. J. Byrne, and W. J. Blau, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 37 (2003).
- [7] M. Kasha, H. R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.*, **11**, 371 (1965).
- [8] D. R. Sauerbrey ed, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Colloid and Interface Science*, ACS Publications (1990).

第五章

電子ドナー型 HBC 誘導体と電子ドナー／
アクセプター結合型 HBC 誘導体との二成分
混合単分子膜の構造と光電流特性評価

第1節 序論

前章では、電子ドナーとアクセプターを1分子内の持ち合わせた HBC 誘導体の単分子膜の構造と光電流量の比較を行ったが、それらの結果より電子ドナーとアクセプターを共存させることに加えて、発生したキャリアを効率よく取り出すためのキャリアパス形成が必須であることが示された。また、本論文では示さないが、これまでに予備実験として、電子ドナー／アクセプター型誘導体内の親水鎖（TEG 鎖）を伸長させ、電子ドナーと電子アクセプターが空間的に離れた状態で、かつ各々の部位が秩序よく配列するような条件の探索を重ねてきた。本章では、配列秩序性の良い膜を形成する HBC-TEG と電子ドナー／アクセプター型誘導体の二成分混合膜について検討を行うことにした。HBC-TEG との混合膜を作製することで、単分子膜内に電子ドナーとアクセプターが共存しつつ、キャリア輸送に有効なキャリアパスの形成が見込め、キャリアを効率よく取り出せる可能性がある。また、混合膜の組成を変化させることで、適当な製膜条件を見出すことが出来れば、電子ドナーとアクセプター部位が共存する効果を最大限に引き出すことが可能な膜構造の形成、ひいては電流値の増大が期待出来る。

本章では、HBC-TEG と電子ドナー／アクセプター結合同型 HBC 誘導体との混合膜を作製し、これらの分子の混合比を変化させたときの単分子膜構造と光電流特性について調べた。第3節3-1では *in situ* XR 測定による水面上単分子膜の構造解析、3-2では固体基板上の移行した単分子膜の構造評価を行った。第4節では、それぞれの化合物の固体基板上単分子膜の光電流特性の混合比依存性を調べた。

第2節 実験方法

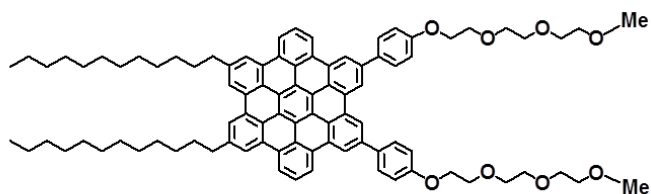
2-1 試料作製

本章で使用した両親媒性 HBC 誘導体の構造式を Figure 5-1 に示す。化合物 (a) HBC-TEG は電子ドナー型化合物であり、それ以外 (b - d) の HBC-TEG-monoC₆₀、HBC-TEG-monoTNF、HBC-TEG-bisTNF の化合物は電子ドナー／アクセプター型 HBC 誘導体である。また、これらの化合物の合成方法・手順等は、参考文献 [1, 2, 3] にて報告されている。展開溶媒はクロロホルム（同仁化学）とし、濃度が約 2.5×10^{-7} mol/ml となるように各展開溶液を調製した。本章では、HBC-TEG と、電子ドナー／アクセプター型 HBC 誘導体を、それぞれクロロホルム溶液の段階で混合、展開することで、二成分混合系単分子膜を得た。

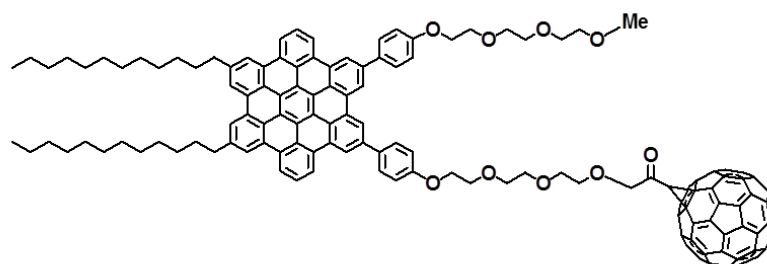
実験には、KSV 製 Langmuir トラフを用いた。表面圧は、白金製プレートを用いて Wilhelmy 法によって検出した。下層水には、超純水装置（ELGA, UHQ-2/PS）により作られた超純水（電気抵抗 $> 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$ ）を用いた。 π -A 等温線測定と膜移行操作は 20 °C で行った。膜物質を含むクロロホルム溶液を清浄な水面上に展開し、溶媒を蒸発させた後、10 %/min にて 30 mN/m まで圧縮した。その後、一定圧制御モードで 30 分以上一定圧制御を行った。また、本章ではスクーピングアップ法によって水面上単分子膜を固体基板上に移行した。膜展開前にあらかじめ清浄な固体基板を浸漬させており、目的表面圧 30 mN/m に達したところで、1 mm/min で引き上げ、固体基板上に移行した。

また、外部反射法 FT-IR スペクトル測定、固体基板上 XR 測定、光電流測定には、強制酸化膜（2 μm の酸化層）付きのシリコンウエハ（TEMCO）を用いた。固体基板上単分子膜の UV-vis スペクトル測定には、スライドガラス（松浪硝子工業）を使用した。それぞれの基板は、使用前に RCA 洗浄を施した。

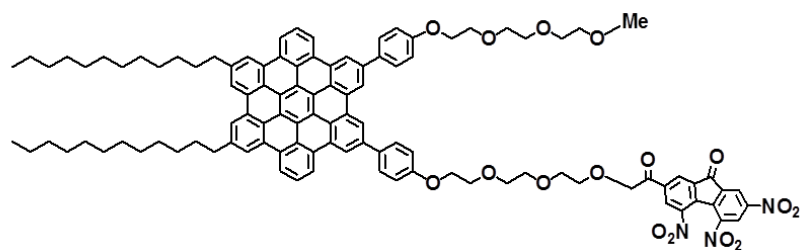
(a) HBC-TEG



(b) HBC-TEG-monoC₆₀



(c) HBC-TEG-monoTNF



(d) HBC-TEG-bisTNF

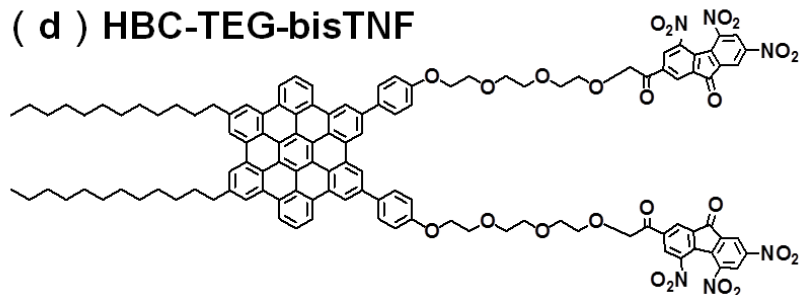


Figure 5-1 電子ドナー型、電子ドナー／アクセプター結合型両親媒性 HBC 誘導体。
 (a) HBC-TEG、(b) HBC-TEG-monoC₆₀、(c) HBC-TEG-monoTNF、
 (d) HBC-TEG-bisTNF

2-2 単分子膜の構造評価

2-2-1 XR 測定

水面上単分子膜の XR 測定は、SPring-8 BL37XU ビームラインで行った。測定にはエネルギーが 15 keV ($\lambda = 0.827 \text{ \AA}$) の X 線を使用した。試料表面で反射した光は、二次元検出器 PILATUS によって検出された。

実験ハッチ内の試料台の上に設置した片手バリアの Langmuir トラフを用いて測定を行った。ここでは、表面圧を検出するためのプレートとして、濾紙製プレートを用いた。SPring-8 での XR 測定の間は、試料台の上にカプトン製の窓がついたアクリルボックスをかぶせて、外乱の影響を防いだ。バリアの圧縮速度は 20 mm/min とし、目的表面圧である 30 mN/m に相当する分子占有面積に達したところで圧縮をやめ、 $0.005 - 2.95^\circ$ ($q_z = 0.0 - 0.78 \text{ \AA}^{-1}$) の範囲で XR 測定を行った。

固体基板上単分子膜の XR 測定は、Smart Lab 薄膜評価用試料水平型 X 線回折装置 (Rigaku) にて行った。また、基板として強制酸化膜 (2 μm の酸化層) 付きのシリコンウエハを用いた。X 線には、CuK α 線 ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$) を使用し、測定範囲は、 $\alpha = 1 - 10.0^\circ$ 、($q_z = 0 - 0.71 \text{ \AA}^{-1}$) とした。

水面上単分子膜と固体基板上単分子膜の反射率プロファイルを、ボックスモデルによってフィッティング解析することで、単分子膜の分子レベルでの情報を得た。使用したボックスモデルは、前述のとおり、最表面の凝集体層、ドデシル層、HBC 部位、親水基層の 4 層構成とした。これらの解析は、Motofit program (Igor 環境下) を用いて行った。

2-2-2 AFM 観察

固体基板上的単分子膜の表面形状の観察は、SII ナノテクノロジー製 E-sweep のタッピングモードにて行った。使用したカンチレバーは、SI-DF20 ($f = 128 \text{ kHz}$ 、ばね定数 14 N/m) であった。

2-2-3 固体基板上 UV-vis スペクトル測定

固体基板上 UV-vis スペクトル測定には、日本分光製の V-660 を用いた。単分子膜移行したスライドガラスが、光路に対して垂直に立つよう設置した。試料測定の際のリファレンスとして、RCA 洗浄した後に乾燥させたスライドガラスを用いた。走査速度は 400 nm/min とし、取り込み間隔とバンド幅は共に 0.5 nm とした。

2-2-4 外部反射法 FT-IR スペクトル測定

装置は、Thermo Fisher Scientific 製の Magna-IR Spectrometer 8600 を用い、外部反射法によって測定を行った。スペクトルは s 偏光を試料表面に対して 35° で入射することで得た。反射光は、MCT デテクターによって検出した。測定室内を乾燥空気 (FT-IR パージガスジェネレーター 75-62 Balston, Parker) で数時間置換してから測定を行うことで、水蒸気と二酸化炭素の影響を排除した。また、測定の積算回数は 2000、分解能は 4 cm^{-1} とした。

2－3 面内の光電流特性評価

固体基板上移行膜の上に楕形の金属製マスクを設置し、その上から金を蒸着することで光電流測定用の電極を作製した。楕形のマスクには、電極数 20 本、ギャップ幅 100 μm 、電極の重なり 2.5 mm のものを使用した。光電流測定を行う際は、試料室内をおおよそ 2×10^{-5} mbar まで減圧した。その後、プローブを金電極に接触させて、+ 5 V の電圧を印加した状態で、光照射の ON/OFF を繰り返すことで、光電流の発生挙動・発生量をモニタリングした。光源には朝日分光製ハイパワーキセノン光源 (300 W) を用い、実際の測定では強度を 30 % に弱めて使用した。この光は、赤外光カットフィルターを通してから試料に照射した。なお、光電流測定には KEITHLEY 4200 を用いた。

第3節 電子ドナー型両親媒性 HBC 誘導体と電子ドナーと電子ドナー／ アクセプター結合型誘導体の二成分混合単分子膜の構造解析

3-1 水面上の電子ドナー型両親媒性 HBC 誘導体と電子ドナーと電子ドナー／ アクセプター結合型誘導体の二成分混合単分子膜の構造解析

Figure 5-2 (a - c) には、HBC-TEG とそれぞれの電子ドナー／アクセプター結合型誘導体との二成分混合膜の π -A 等温線を示す。ここで、混合膜における電子ドナー／アクセプター結合型誘導体のモル分率を X と定義した。Figure 5-2 (a - c) をみると、どの系においても、 X の増大に伴って、任意の表面圧における分子占有面積の拡大が確認出来る。これは、 $X = 1.0$ に相当する電子ドナー／アクセプター結合型誘導体の単成分単分子膜が HBC-TEG に比べて大きな分子占有面積を示すことに起因する。

Figure 5-3、4 には、それぞれの水面上混合単分子膜の XR プロファイルを組成ごとに示す。混合膜と HBC-TEG 単分子膜においては、XR 測定の際の表面圧は 30 mN/m とした。ただし、 $X = 1.0$ の単成分単分子膜に関しては、移行圧を 20 mN/m とした。プロファイル内のフリンジ位置をみると、どの系においても電子ドナー／アクセプター結合型誘導体の X の低下に伴い、膜厚が増加していることが定性的に示された。Fig. 5-5 には、各層の解析パラメータの X 依存性を示した。また、Table 5-1 ~ 3 には、水面上混合単分子膜の解析パラメータの詳細な値をまとめる。これらのパラメータを得る上で、電子ドナーと電子ドナー／アクセプター結合型誘導体の混合組成が高いときは、シンプルな 4 層を仮定したときに、実験値と理論値がよく一致した。しかし、電子ドナー／アクセプター結合型誘導体の混合組成が低いとき（特に $X = 0.10$ ）では、表面ミセル構造を仮定した場合に良好な解析結果が得られた。つまり、 X が低い領域では、ドデシル鎖層が HBC 層にも侵入している構造を仮定し、ドデシル鎖層と HBC 層の解析を用いて算出し

た電子数の不足分と過剰分が相殺されるような解析結果を得た。このことは、 X の減少によって、単分子膜の状態が **HBC-TEG** 膜に近い状態をとることを示唆している。

全ての混合膜のドデシル層と親水基層の鎖長と電子密度に関して、 X に依存した連続的なパラメータの変化が見られ、 X の減少に伴って膜の状態が **TEG-HBC** 膜のそれに近づき、分子がより密に充填されるようになる傾向を示した。一方、**HBC** 層の厚さに関しては、劇的な変化こそないものの、電子密度は X に依存して連続的に変化する傾向が見られた。注目すべきは、 $X = 0.10$ の時に、 X の変化に依存した連続的な変化から外れる挙動を示す点である。具体的には、**HBC** の電子密度に関して、他の組成よりも高い値を示している。つまり、この組成では、単分子膜内で分子が最も密に充填されていることが示唆された。

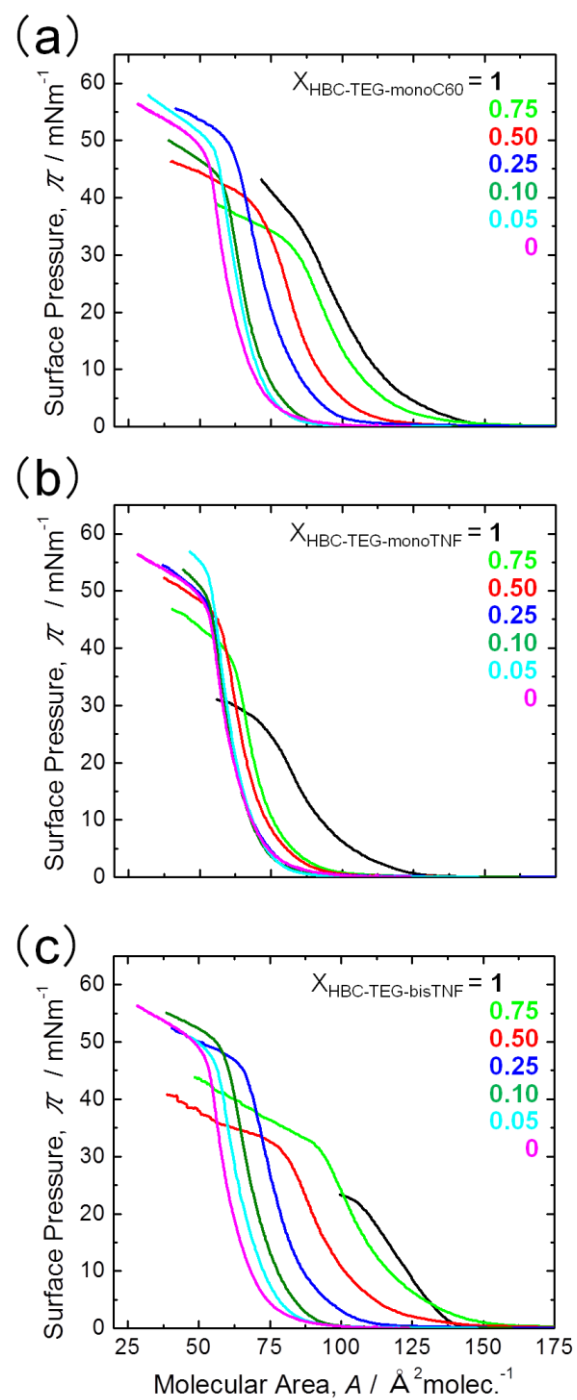


Figure 5-2 HBC-TEG と電子ドナー／アクセプター結合型 HBC 化合物の二成分混合膜の π - A 等温線 (20°C)。 (a) HBC-TEG/HBC-TEG-monoC₆₀、 (b) HBC-TEG/HBC-TEG-monoTNF、 (c) HBC-TEG/HBC-TEG-bisTNF

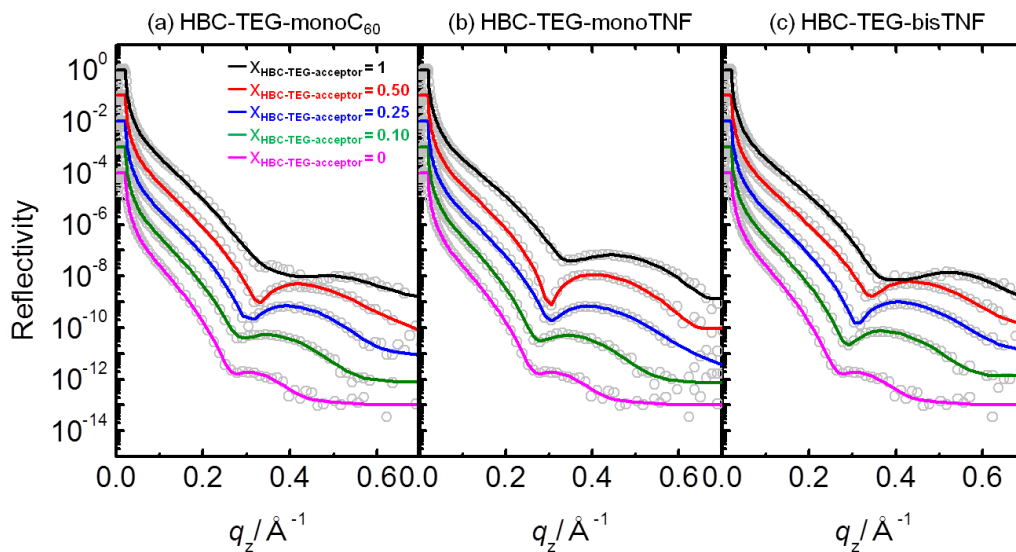


Figure 5-3 HBC-TEG と電子ドナー／アクセプター結合型 HBC 化合物の水面上の二成分系混合単分子膜の XR プロファイル (20 °C)。

- (a) HBC-TEG／HBC-TEG-monoC₆₀、
 (b) HBC-TEG／HBC-TEG-monoTNF、
 (c) HBC-TEG／HBC-TEG-bisTNF
 (○ : 実験値、— : 解析結果)

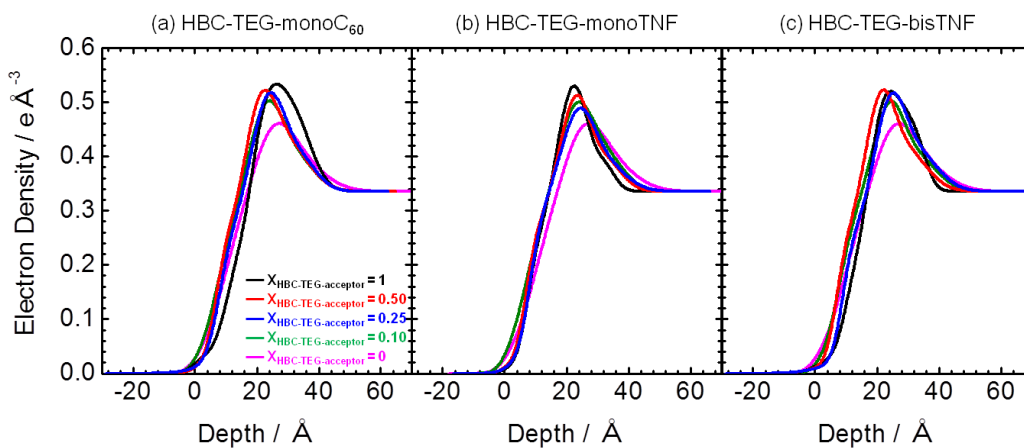


Figure 5-4 Figure 5-3 のプロファイルの解析によって得られた電子密度プロファイル。

- (a) HBC-TEG／HBC-TEG-monoC₆₀、
 (b) HBC-TEG／HBC-TEG-monoTNF、
 (c) HBC-TEG／HBC-TEG-bisTNF

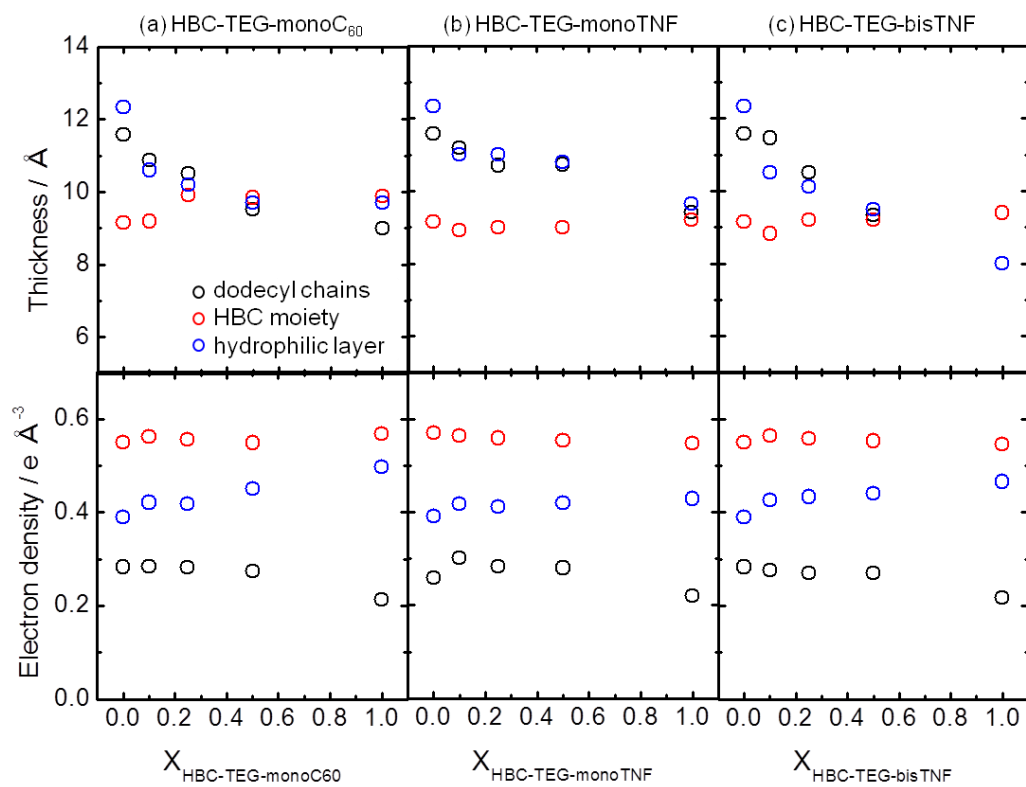


Figure 5-5 Figure 5-3 二成分混合単分子膜の XR プロファイル解析から得られたフィッティングパラメータの X 依存性。

Table 5-1 各組成における水面上の HBC-TEG/HBC-TEG-monoC₆₀ 単分子膜の XR フィッティングパラメータ。

X	aggregates			dodecyl chains			HBC moiety			Ph + TEG			substrate
	l_a [Å]	ρ_a [Å ⁻³]	σ_a [Å]	l_d [Å]	ρ_d [Å ⁻³]	σ_d [Å]	l_H [Å]	ρ_H [Å ⁻³]	σ_H [Å]	l_T [Å]	ρ_T [Å ⁻³]	σ_T [Å]	
1.0 (20 mN/m)	9.85	0.0355	2.90	9.00	0.213	3.2636	9.89	0.568	3.71	8.42	0.497	6.61	4.78
0.50	2.13	0.0159	3.02	9.52	0.274	3.31	9.84	0.550	3.47	9.70	0.451	3.78	6.00
0.25	1.78	6.65E-3	3.06	10.5	0.282	3.76	9.90	0.556	3.82	10.2	0.418	3.93	4.52
0.1	4.43	0.0350	3.01	10.9	0.284	4.70	9.19	0.563	4.60	10.6	0.421	4.46	4.97
0	9.05	0.0316	3.11	11.6	0.283	5.32	9.14	0.550	5.57	12.3	0.390	6.52	5.97

Table 5-2 各組成における水面上の HBC-TEG/HBC-TEG-monoTNF 単分子膜の XR フィッティングパラメータ。

X	aggregates			dodecyl chains			HBC moiety			Ph + TEG			substrate
	l_a [Å]	ρ_a [Å ⁻³]	σ_a [Å]	l_d [Å]	ρ_d [Å ⁻³]	σ_d [Å]	l_H [Å]	ρ_H [Å ⁻³]	σ_H [Å]	l_T [Å]	ρ_T [Å ⁻³]	σ_T [Å]	
1.0 (20 mN/m)	7.15	0.0208	2.80	9.42	0.259	2.80	9.20	0.570	3.94	9.20	0.399	2.80	2.80
0.50	4.69	0.0224	3.67	10.7	0.280	3.00	9.00	0.553	4.06	10.8	0.418	3.00	4.89
0.25	7.22	0.0200	3.00	10.7	0.284	3.065	9.00	0.559	5.15	10.8	0.412	4.16	5.98
0.1	4.62	0.0346	3.01	11.1	0.301	4.96	8.92	0.563	4.39	11.0	0.418	5.69	5.99
0	9.05	0.0316	3.11	11.6	0.283	5.32	9.14	0.550	5.57	12.3	0.390	6.52	5.97

Table 5-3 各組成における水面上の HBC-TEG/HBC-TEG-bisTNF 単分子膜の XR フィッティングパラメータ。

X	aggregates			dodecyl chains			HBC moiety			Ph + TEG			substrate
	l_a [Å]	ρ_a [Å ⁻³]	σ_a [Å]	l_d [Å]	ρ_d [Å ⁻³]	σ_d [Å]	l_H [Å]	ρ_H [Å ⁻³]	σ_H [Å]	l_T [Å]	ρ_T [Å ⁻³]	σ_T [Å]	
1.0 (20 mN/m)	9.97	0.0258	3.95	8.00	0.218	3.16	9.40	0.546	3.35	8.00	0.466	3.89	3.00
0.50	3.75	4.66E-4	3.27	9.33	0.270	4.05	9.20	0.553	3.53	9.50	0.440	3.00	6.00
0.25	1.02E-2	0.0175	5.97	10.5	0.270	3.00	9.20	0.559	3.88	10.1	0.433	3.56	6.00
0.1	3.12	0.0112	3.84	11.5	0.277	4.15	8.83	0.563	4.58	10.5	0.426	3.76	5.16
0	9.05	0.0316	3.11	11.6	0.283	5.32	9.14	0.550	5.57	12.3	0.390	6.52	5.97

3-2 固体基板上的電子ドナー型両親媒性 HBC 誘導体と電子ドナーと電子ドナー／アクセプター結合型誘導体の二成分混合単分子膜の構造解析

各組成における混合単分子膜の AFM 像を Figure 5-6 に示す。本研究で使用した HBC 誘導体の単成分単分子膜 ($X = 0$ あるいは 1) に関しては、均一な膜を形成していることが分かる。しかし HBC-TEG と HBC-TEG-monoC₆₀ の混合膜に関しては、凝集物が表面に均一に分布していることが分かる。これはフラーレンの凝集性によって形成された構造体であると推察する。また、このような凝集体はこの系に限らず、全ての単分子膜系でまれに確認されることがあった。したがって、全ての単分子膜の XR 解析を行う際、全ての単分子膜に対して、最表面の凝集体をこれらを電子密度の低い最表面の一層として考慮した。

Figure 5-7 には、30 mN/m で固体基板上に移行した HBC-TEG と電子ドナー／アクセプター結合型 HBC 誘導体の二成分混合単分子膜の UV-vis スペクトルの X 依存性を示す。それぞれの混合膜で、最大吸収波長が X の減少に伴い長波長シフトし、徐々に HBC-TEG 単成分単分子膜の UV-vis スペクトルの吸収ピーク位置に近づく傾向が見られた。第二章第 3 節 3-2 で述べたように、372 nm と 421 nm のピーク位置は、HBC が相互作用して、秩序性の良いスリップスタック構造をとっていることを示している [4]。このことから、電子ドナー／アクセプター結合型 HBC 誘導体単分子膜内でみられた HBC 部位の配列秩序性の乱れが、 X の減少と共に改善されている傾向にあることが示唆された。この結果は、本章第 3 節 3-1 の XR 解析で、 X が減少するに従って、表面線状ミセルの様相が強くなる、つまり HBC-TEG 膜のような配列秩序性の良好な状態に近づいていくとした説明を支持するものである。また、それぞれの混合膜のピーク位置の X 依存性を Figure 5-8 に示す。

Figure 5-9 には、HBC-TEG/HBC-TEG-bisTNF 単分子膜 ($X = 0.50$) における長波長

領域の UV-vis スペクトルを示す。単分子膜内に CT 錯体が存在する場合、第四章第 3 節 3-2 の Figure 4-5 の説明した位置に CT 錯体由来するピークが出現するが、Figure 5-9 における混合膜においても、CT 錯体形成を示すピークが、弱いながらも確認できる。したがって、単分子膜内では確かに HBC と TNF 間に CT 錯体が形成されているものと考えられる。

Figure 5-10、11 に、固体基板上に移行した二成分混合系単分子膜の炭化水素鎖の振動伸縮バンドに相当する領域の FT-IR スペクトルを示し、Table 5-4 にそれぞれの混合膜における X に対する CH_2 基の対称、非対称伸縮振動ピーク位置をまとめる。

炭化水素鎖がオールトランス状態をとる場合、 $2849-50\text{ cm}^{-1}$ と $2917-18\text{ cm}^{-1}$ に、ゴーシュ状態をとる場合はそれらよりも高波数側に CH_2 基の対称 (ν_s)、非対称伸縮振動 (ν_a) バンドがそれぞれ現れる [5]。固体基板上の二成分混合単分子膜の FT-IR スペクトルをみると、どの組成においても $2849-50\text{ cm}^{-1}$ とオールトランスに相当するバンドよりも若干長波長シフトした $2918-19\text{ cm}^{-1}$ にピークが表れている。このことから、それらの膜におけるドデシル鎖はおおよそオールトランス状態をとっているが、若干の乱れが含まれていることが示された。また、HBC-TEG-monoC₆₀ と HBC-TEG-bisTNF のそれぞれの単成分単分子膜ではドデシル鎖が若干乱れを含んだオールトランス状態をとることをすでに述べた（第四章第 3 節 3-2）が、HBC-TEG との混合膜に関しても、ドデシル鎖の配列性の改善が見られなかったのは、他成分を混合するという手段では単分子膜内の分子の乱れが相殺出来なかったためだと考えられる。HBC-TEG-monoTNF に関しては、単成分単分子膜ではオールトランス状態をとるものの、混合膜にすることで乱れを含んだ膜を形成することが分かった。配列性のよい膜を形成する HBC-TEG 分子を加えたことによって、分子の自由度が低下し、逆に乱れが生じる原因の一つになったと考えられる。

Figure 5-12 には HBC-TEG と電子ドナー／アクセプター結合型誘導体の固体基板上単

分子膜の XR プロファイル（上段）と電子密度プロファイル（下段）を示す。水面上単分子膜の傾向と同様、圧縮に伴うフリンジ位置の低 q_z 側へのシフトが見られた。解析によって得られたらフィッティングパラメータの詳細を Table 5-5 ~ 7 にまとめる。固体基板上単分子膜の解析パラメータと水面上単分子膜の解析パラメータはほぼ同じであった。 $X = 0.10$ で X の変化に伴う連続的な傾向から外れるという挙動も確認された (Figure 5-13)。

Figure 5-10、11 で、混合膜内のドデシル鎖は若干の乱れを含んでいることを述べたが、大部分はオールトランス状態で秩序よく充填されている。そこで、これらの単分子膜内のドデシル鎖が完全なオールトランス状態をとると仮定して、これまで同様、XR の解析結果と Spartan'10 ソフトウェアで計算された値 (16.0 Å) と比較することで、ドデシル鎖の傾き角を算出した。HBC-TEG / HBC-TEG-monoC₆₀、HBC-TEG / HBC-TEG-monoTNF、HBC-TEG / HBC-TEG-bisTNF の混合膜では、 X の 1 から 0 への変化に伴うドデシル鎖の厚さの変化は 9.34 – 12.3 Å、9.94 – 12.3 Å、9.85 – 12.3 Å であり、傾き角に換算するとそれぞれ 54.3°–39.8°、51.6°–39.8°、52.0°–39.8° になると見積もられ、 X の減少と共にドデシル鎖が基板に対して立ち上がるような配向変化を経ていることが示唆された。 X が高い領域では、単分子膜内の分子密度が小さいために、ドデシル鎖を大きく傾けて充填していたものが、 X の減少によって分子密度が増加し、単分子膜内の HBC 部位の充填構造の配列性の向上に伴って、ドデシル鎖がより垂直方向に配向するようになったと思われる。

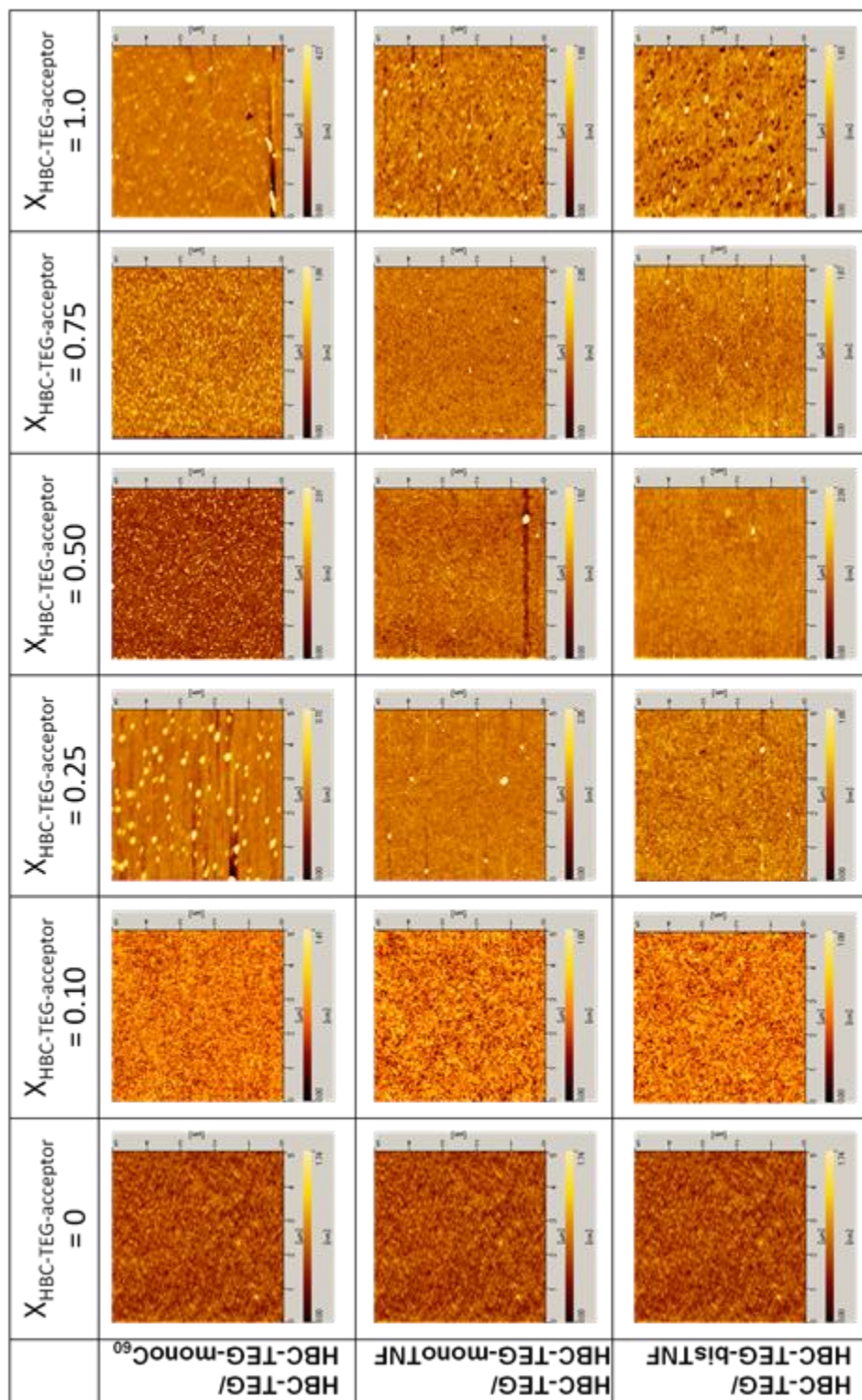


Figure 5-6 HBC-TEGと電子ドナー／アクセプター結合型HBC誘導体との二成分混合膜のAFMイメージ。

(HBC-TEG-monoTNFとHBC-TEG-bisTNFの $X = 1.0$ では、移行圧は20 mN/mとし、

HBC-TEG-monoC₆₀の $X = 1.0$ では、移行圧は30 mN/mとした。それ以外の膜では表面圧30 mN/mで固体基板上に移行した。)

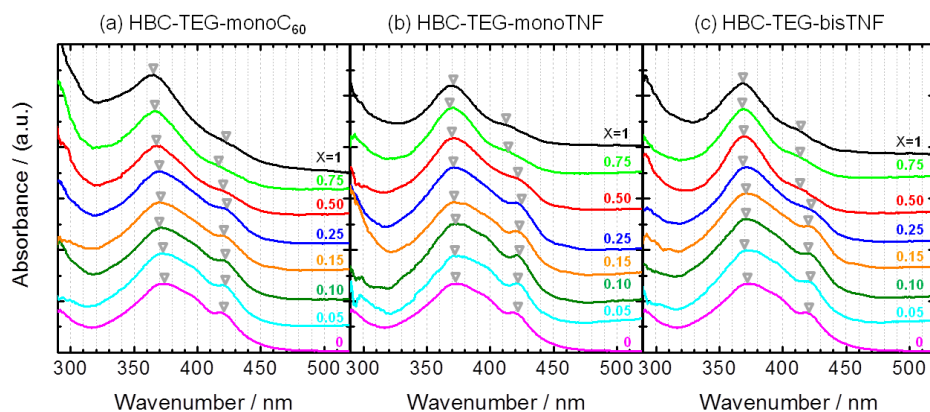


Figure 5-7 二成分混合膜の X に依存した UV-vis スペクトル。
($X = 1.0$ では、移行圧は 20 mN/m とし、それ以外の膜では表面圧 30 mN/m で固体基板上に移行した。)

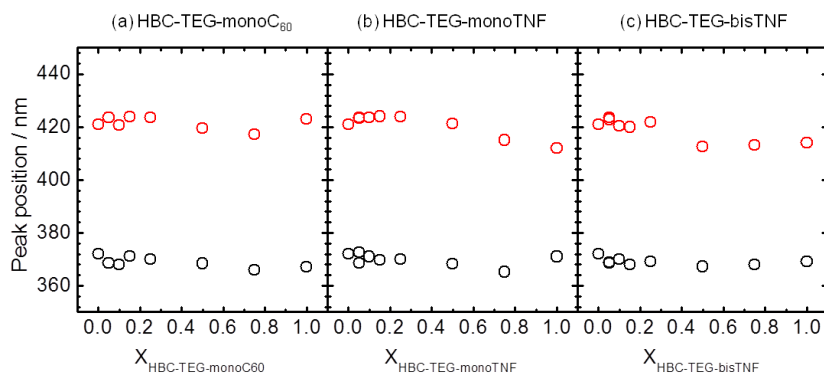


Figure 5-8 HBC-TEG と電子ドナー／アクセプター型誘導体の混合単分子膜の UV-vis スペクトルにおける主要ピーク位置の X に対する依存性。

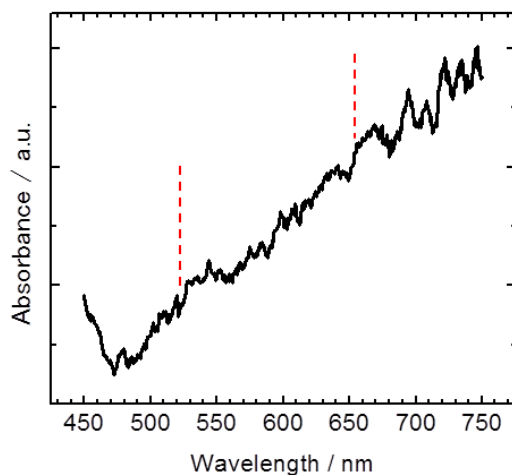


Figure 5-9 HBC-TEG/HBC-TEG-bisTNF ($X = 0.5$) 膜の CT 錯体の有無。

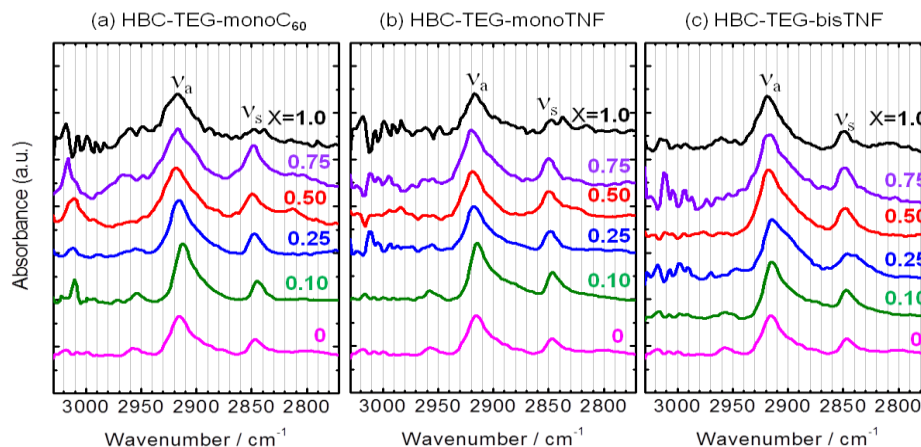


Figure 5-10 HBC-TEG と (a) HBC-TEG-monoC₆₀、(b) HBC-TEG-monoTNF、
(c) HBC-TEG-bisTNF の二成分混合膜の炭化水素鎖部分に相当する
FT-IR スペクトル(CH₂伸縮振動領域)。(X = 1.0 では移行圧は 20 mN/m
とし、それ以外の膜では表面圧 30 mN/m で固体基板上に移行した。)

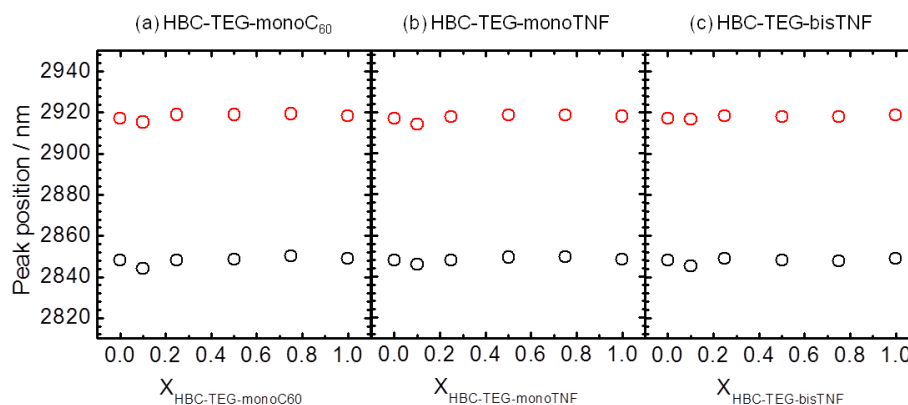


Figure 5-11 Figure 5-9 の CH₂ 基の対称、非対称伸縮振動ピーク位置の X の変化に
伴うピーク位置の変化。(a) HBC-TEG-monoC₆₀、
(b) HBC-TEG-monoTNF、(c) HBC-TEG-bisTNF

Table 5-4 各混合膜における X に対する CH₂ 基の
対称と非対称伸縮振動ピーク位置 (cm⁻¹)。

X	HBC-TEG /HBC-TEG-monoC ₆₀		HBC-TEG /HBC-TEG-monoTNF		HBC-TEG /HBC-TEG-bisTNF	
1.0	2848.8	2918.5	2848.3	2918.0	2849.1	2918.8
0.75	2850.0	2919.4	2849.4	2918.5	2847.7	2917.9
0.50	2848.4	2919.0	2849.3	2918.5	2848.0	2918.0
0.25	2848.0	2919.0	2847.9	2917.7	2849.0	2918.5
0.10	2844.2	2915.3	2845.9	2914.3	2845.3	2916.7
0	2849.0	2919.0	2849.0	2919.0	2849.0	2919.0

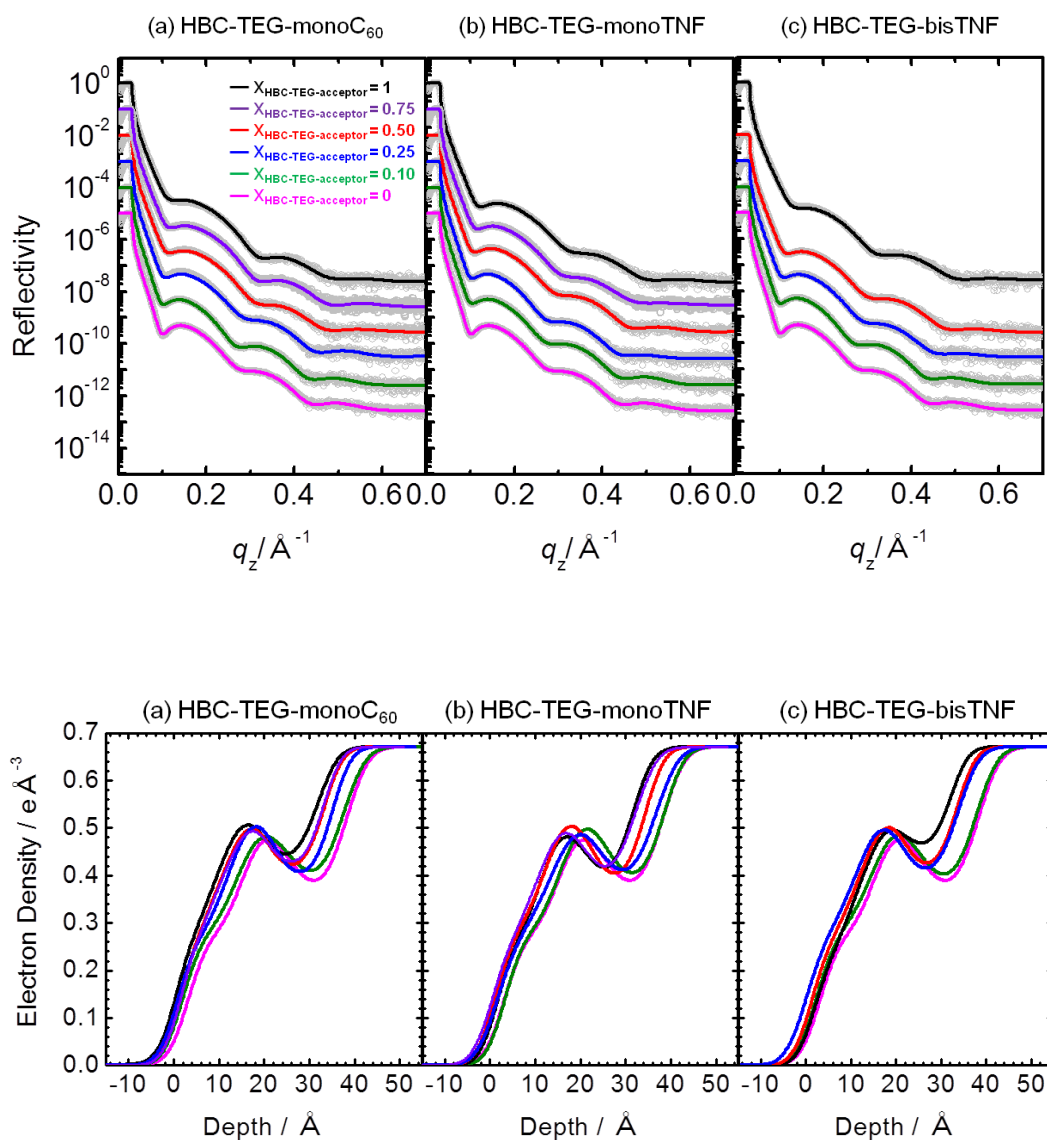


Figure 5-12 HBC-TEG と (a) HBC-TEG-monoC₆₀、(b) HBC-TEG-monoTNF、(c) HBC-TEG-bisTNF の混合単分子膜の XR プロファイル (上段)、(○ : 実験値、— : 解析結果) と解析によって得られた電子密度プロファイル (下段)。
($X = 1.0$ では移行圧は 20 mN/m とし、それ以外の膜では表面圧 30 mN/m で固体基板上に移行した)

Table 5-5 固体基板上の HBC-TEG/HBC-TEG-monoC₆₀ 単分子膜の
XR フィッティングパラメータ。

X	aggregates			dodecyl chains			HBC moiety			Ph + TEG			substrate
	l_a [Å]	ρ_a [Å ⁻³]	σ_a [Å]	l_d [Å]	ρ_d [Å ⁻³]	σ_d [Å]	l_H [Å]	ρ_H [Å ⁻³]	σ_H [Å]	l_T [Å]	ρ_T [Å ⁻³]	σ_T [Å]	σ_s [Å]
1.0 (20 mN/m)	0.90	8.60E-3	2.98	9.42	0.231	2.90	9.88	0.568	5.56	12.5	0.423	3.39	3.65
0.75	1.35	4.48E-4	3.03	9.34	0.256	3.24	9.90	0.532	4.85	12.5	0.422	3.00	3.24
0.50	1.14	4.51E-4	3.50	9.66	0.269	3.53	9.89	0.535	4.64	12.5	0.414	3.00	3.37
0.25	0.78	4.56E-4	3.90	11.3	0.269	3.39	9.90	0.539	4.19	13.0	0.398	3.25	3.36
0.1	1.86	0.0135	3.04	12.5	0.269	3.38	9.84	0.543	4.62	13.2	0.382	4.91	4.01
0	3.18	0.0185	3.78	12.3	0.266	3.32	9.00	0.539	4.22	13.7	0.367	4.54	3.89

Table 5-6 固体基板上の HBC-TEG/HBC-TEG-monoTNF 単分子膜の
XR フィッティングパラメータ。

X	aggregates			dodecyl chains			HBC moiety			Ph + TEG			substrate
	l_a [Å]	ρ_a [Å ⁻³]	σ_a [Å]	l_d [Å]	ρ_d [Å ⁻³]	σ_d [Å]	l_H [Å]	ρ_H [Å ⁻³]	σ_H [Å]	l_T [Å]	ρ_T [Å ⁻³]	σ_T [Å]	σ_s [Å]
1.0 (20 mN/m)	1.38	2.19E-3	3.19	9.94	0.251	3.10	9.32	0.535	3.95	10.8	0.380	4.51	3.69
0.75	0.415	1.99E-4	3.28	10.5	0.270	3.57	9.50	0.536	4.39	11.8	0.397	3.71	3.85
0.50	1.30	0.0234	3.02	10.9	0.284	3.45	9.90	0.539	3.99	12.3	0.390	3.37	3.41
0.25	1.71	0.0219	3.01	12.1	0.270	3.82	9.90	0.542	5.02	13.0	0.390	3.98	4.03
0.1	3.37	0.0192	3.01	12.1	0.269	3.17	9.90	0.544	4.39	13.2	0.390	3.79	3.62
0	3.18	0.0185	3.78	12.3	0.266	3.32	9.00	0.539	4.22	13.7	0.367	4.54	3.89

Table 5-7 固体基板上の HBC-TEG/HBC-TEG-bisTNF 単分子膜の
XR フィッティングパラメータ。

X	aggregates			dodecyl chains			HBC moiety			Ph + TEG			substrate
	l_a [Å]	ρ_a [Å ⁻³]	σ_a [Å]	l_d [Å]	ρ_d [Å ⁻³]	σ_d [Å]	l_H [Å]	ρ_H [Å ⁻³]	σ_H [Å]	l_T [Å]	ρ_T [Å ⁻³]	σ_T [Å]	σ_s [Å]
1.0 (20 mN/m)	1.50	4.09E-5	3.50	9.85	0.192	3.00	9.90	0.540	5.34	10.9	0.460	3.00	3.13
0.75													
0.50	1.16	1.66E-4	3.92	10.7	0.257	3.29	9.90	0.539	4.61	11.8	0.415	3.00	3.35
0.25	4.21E-3	3.49E-3	3.70	11.3	0.273	3.67	9.74	0.542	4.56	12.8	0.400	3.55	3.76
0.1	2.37	0.0176	3.00	12.5	0.273	3.44	9.57	0.544	4.77	13.4	0.384	4.10	3.80
0	3.18	0.0185	3.78	12.3	0.266	3.32	9.00	0.539	4.22	13.7	0.367	4.54	3.89

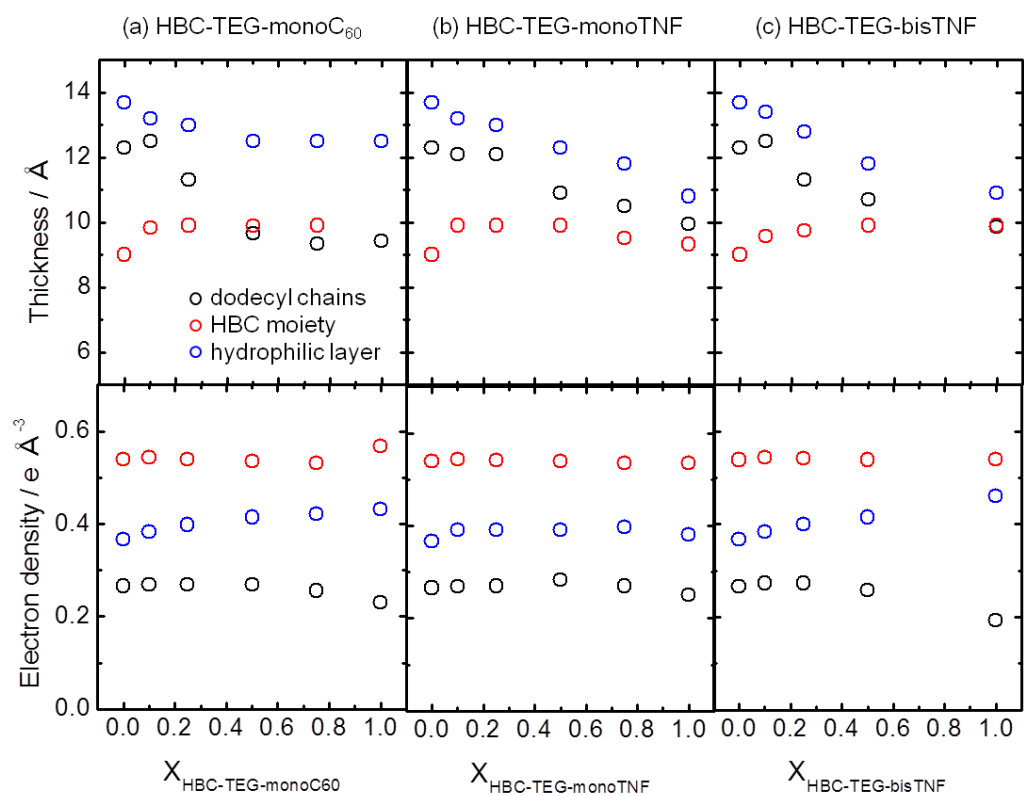


Figure 5-13 HBC-TEG と (a) HBC-TEG-monoC₆₀、(b) HBC-TEG-monoTNF、
(c) HBC-TEG-bisTNF の混合単分子膜のフィッティングパラメータ
の X 依存性。(上段：各層の厚さ、下段：電子密度)

第4節 固体基板上の電子ドナー型両親媒性 HBC 誘導体と電子ドナーと電子ドナー／アクセプター結合型誘導体の二成分混合膜の光電流値の評価

Figure 5-14 には、電子ドナー型分子と電子ドナー／アクセプター結合型分子の二成分混合系単分子膜の光電流発生量を、 X に対してプロットしたグラフを示す。混合膜の移行圧は全て 30 mN/m とした。また、HBC-TEG 単分子膜の移行圧は 30 mN/m、その他の単分子膜の移行圧は 20 mN/m とした。

興味深いことに、 $X = 0.05 - 0.10$ の組成付近で、全ての混合膜で光電流が最大値を示すことが分かった。これまでの XR の結果から、電子アクセプター部位は部分的に HBC 層へ侵入していることが分かっている。このことより、単分子膜内の電子アクセプター部位の絶対数こそ少ないものの、HBC 部位の付近に電子アクセプター部位が存在することから、 $X = 0.05 - 0.10$ でも電荷分離の効果は期待出来るものと思われる。一方、UV-vis スペクトルと XR 解析の結果より、 X の減少に伴って、HBC 層の秩序性の改善がみられたことから、キャリアパスの形成が期待でき、ひいては電荷キャリアの効率的な取り出しに繋がると考えられる。これらのことより、その両者のバランスが、 $X = 0.05 - 0.10$ で達成されたために、光電流発生 of 極大値が得られたものと推察する。最も大きな光電流を示したのは HBC-TEG/HBC-TEG-monoTNF 混合単分子膜で 62.4 pA であり、HBC-TEG 単成分単分子膜の光電流発生量 (2.34 pA) と比較すると、約 27 倍にも増大していることが分かった。HBC-TEG-monoC₆₀ に関しては、C₆₀ の優れたアクセプター能にも関わらず、自身の嵩高さと強い疎水性と凝集性のために、HBC 層の秩序性を乱し、結果として HBC-TEG-monoTNF 混合膜に及ばなかったと考えられる。また HBC-TEG-bisTNF はアクセプター部位を二つ有することから、HBC-TEG-monoTNF 分子に比べて膜の秩序性を乱す要素が強いことが予想される。したがって、平面性の高い

TNF 基を一つのみ持ち、秩序性のいい膜を形成する能力が高い HBC-TEG-monoTNF が最も高い電流を示したと思われる。

また、本研究で用いた楕形電極における有効な面積（＝電極間の面積）は、次のように算出した。電極間の重なりが 2.5 cm、電極間距離が 0.01 cm であり、それらの積に電極間の数である 19 を掛けたものが本実験で使用した電極における有効面積となり、その値は 0.475 cm^2 である。これらの値を用いると、単位面積当たりの発生した電流量は 131.4 pA/cm^2 と見積もられる。この電流値をすでに報告されている 3 例の短絡電流と比較した。その際、活性層の厚さが単分子膜程度の厚さとなるように規格化を行った。ここでは、単分子膜厚を 3 nm とした。

(i) 6 置換 HBC 誘導体とペリレン誘導体の混合膜を活性層としたバルクヘテロ接合光起電セルの報告 [6] では、短絡電流は $33.5 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$ 、活性層を厚さ（論文の中に記載がなかったため SEM 像から概算した）は 57.5 nm と見積もられ、比較のための規格化を行った結果、その値は $1.75 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$ であった。

(ii) 有機薄膜太陽電池分野において、一般的な系の一つである Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) / [6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester (PCBM) の例 [7] においては、短絡電流は 10.4 mA/cm^2 、活性層の厚さは 80 nm であり、規格化後の値は 0.39 mA/cm^2 であった。

(iii) 自己組織化によって構築可能な、ドナー材料（テトラベンゾポルフィリン、BP）とアクセプター材料（シリルメチルフラレン、SIMEF）が相互に入り組んで構成される相互貫入構造の光起電セル [8] では、有機半導体薄膜層が

約 100 nm において、短絡電流 10.5 mA/cm^2 が観察され、規格化後の値は 0.315 mA/cm^2 であった。

本研究で算出した単位面積当たりの電流値は、これまでに報告されているものに比べてとても小さい。一方、HBC 誘導体を用いた電界効果トランジスタに関する報告 [9] では、スタックして形成された HBC 構造体が電極に対して平行あるいは垂直に配置した場合に、チャンネル長に依存 ($2.5\text{--}40 \mu\text{m}$) して、25–75 倍も異なるキャリア移動度が報告されている。つまり、HBC のスタックした構造体内部では、電荷キャリアはスタック方向に沿って優先的に流れるため、HBC の自己組織化構造体の制御が達成され、キャリアの一次元的な移動を制御することが可能になれば、更なる電流値の向上が十分に期待できる。

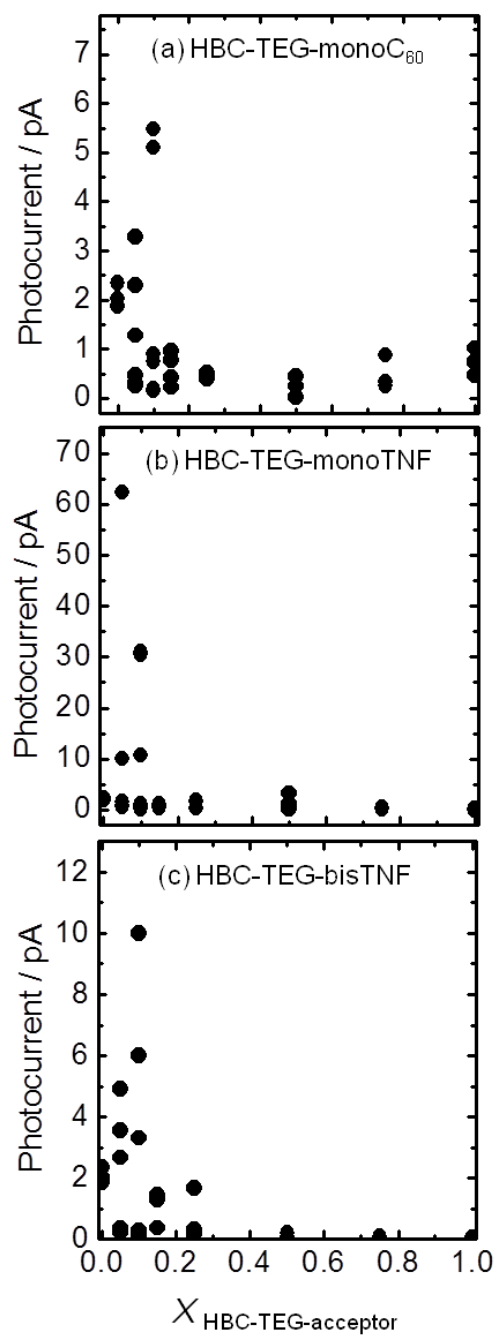


Figure 5-14 HBC-TEG と電子ドナー／アクセプター結合型誘導体の二成分混合膜に関する光電流発生量の X 依存性。
 (b)と(c)に関しては、 $X = 1.0$ では移行圧は 20 mN/m とし、
 (a)に関しては、 $X = 1.0$ では移行圧は 20 mN/m とした。
 それ以外の膜では表面圧 30 mN/m で固体基板上に移行した。)

第 5 節 結論

本章では、電子ドナー型両親媒性 HBC 誘導体と、電子ドナー／アクセプター結合型誘導体の二成分混合単分子膜を作製し、水面上・固体基板上移行膜の X に依存した構造評価と、固体基板上移行膜の光電流発生量を調べた。水面上混合単分子膜の解析結果より、 X の減少に伴って、連続的に分子長の伸長と電子密度の増加が見られ、HBC 部位の配列性の向上が認められた。しかしながら、 $X = 0.10$ の混合膜においては、その連続的な挙動から外れ、電子密度の高い膜を形成することが示唆された。固体基板上の XR 解析の結果からも、水面上混合単分子膜の解析結果と同様に、 $X = 0.10$ における例外的な挙動を確認することが出来た。また、水面上、固体基板上どちらの単分子膜のフィッティングパラメータを比較しても、ほぼ同程度であることから、両者は同じ構造をとっているものと思われる。これらの解析から予想される混合膜内の分子の模式図を Figure 5-15 に示す。

固体基板上の UV-vis スペクトルより、 $X = 0.25 \sim 1$ では、特に顕著な HBC の配列秩序性の向上が確認された。一方、FT-IR スペクトル結果からは、ドデシル鎖は混合単分子膜内で、若干の乱れを含んだオールトランス状態であることが分かり、 X の変化に伴った配列性の改善は見られなかった。特に HBC-TEG-monoTNF 単成分単分子膜内では秩序性の高い状態でドデシル鎖は充填していたにも関わらず、配列性のよい HBC-TEG と混合することで逆に乱れが誘発された。これは、配列性のよい HBC-TEG を加えたことによって、乱れを相殺してきた単分子膜内の分子の柔軟性が低下したためと思われる。

混合単分子膜の光電流発生量を見ると、 $X = 0.05 - 0.10$ で全ての膜において最大値が示されることが明らかになった。特に $X = 0.05$ における HBC-TEG/HBC-TEG-monoTNF 混合膜では、全ての系を通して最大の値となる 62.4 pA という値が示され、HBC-TEG 単成分単分子膜の値 2.34 pA と比較すると約 27 倍も増大することが分かった。

これまでの XR の解析結果と UV-vis スペクトルより、 X の減少に伴って、キャリアパスとして機能する HBC 層の秩序性の向上が示唆されている。また、単分子膜内の電子アクセプター部位の絶対数が少ないながらも、電荷分離の効果があると考え、両者を合わせて考察すると、 $X = 0.05 - 0.10$ では、電荷分離の効果とキャリアパス形成の両者がバランス良く達成されたため、光電流発生の最大値が得られたものと思われる。

これらの値は、これまでに報告されてきた例における短絡電流に比べて小さいが、スタックして形成された HBC 構造体を配列させるための制御を行うことによって、更なる性能向上の可能性が示唆された。

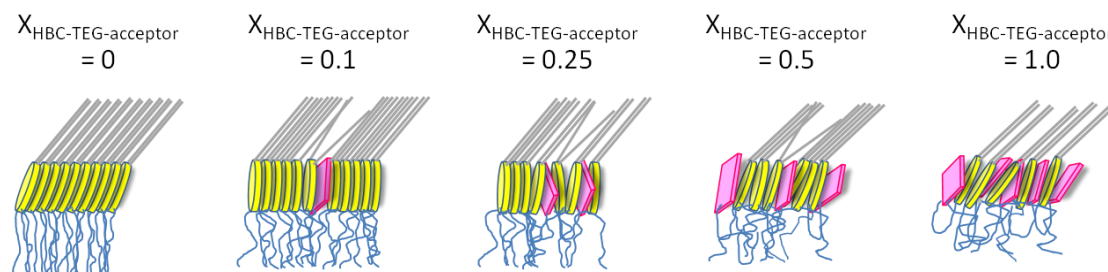


Figure 5-15 HBC-TEG と HBC-TEG-monoTNF 混合膜内の分子充填構造の X 依存性。

第五章参考文献

- [1] Y. Yamamoto, G. Zhang, W. Jin, T. Fukushima, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, T. Minari, K. Tsukagoshi, T. Aida, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **106**, 21051 (2009).
- [2] Y. Yamamoto, T. Fukushima, Y. Suna, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, M. Taniguchi, T. Kawai, T. Aida, *Science*, **314**, 1761 (2006).
- [3] J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimamura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, and T. Aida, *Science*, **304**, 1481 (2004).
- [4] J. Piriš, M. G. Debije, N. Stutzmann, B. W. Laursen, W. Pisula, M. D. Watson, T. Bjørnholm, K. Müllen and J. M. Warman, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 1053 (2004).
- [5] D. R. Scaunged, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Colloid and Interface Science*, ACS Publications (1990).
- [6] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. Mackenzie, *Science*, **293**, 1119 (2001).
- [7] S. K. Jang, S. C. Gong, H. J. Chang, *Synthetic Metals*, **162**, 426 (2012).
- [8] Y. Matsuo, Y. Sato, T. Niinomi, I. Soga, H. Tanaka, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16048 (2009).
- [9] I. O. Shklyarevskiy, P. Jonkheijm, N. Stutzmann, D. Wasserberg, H. J. Wöndergem, P. C. M. Christianen, A. P. H. J. Schenning, D. M. de Leeuw, Ž. Tomović, J. Wu, K. Müllen, J. C. Maan, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16233 (2005).

第六章

結言

本研究では、電子ドナーとして機能する半導体部位 HBC に、両親媒性を付与した一連の化合物を用いて、LB 法によって作製した単分子膜の構造解析を行うとともに、それらの光電流特性を調べ、両者の相関性を検討した。それらによって、半導体部位として HBC 部位を有する化合物を用いた高効率な光電変換素子の構築の際に、満たされるべき要件に関する分子レベルでの知見を得ることが出来た。新規化合物の創製なしに、既存の半導体分子を用いて、製膜条件を変化させるだけで、更なる性能向上を達成できる可能性を見出した。

以下には、各章ごとの内容をまとめる。

第二章では、本研究で使用した HBC 誘導体の最もシンプルなモチーフである HBC-TEG を用いて、単分子膜構造と光電流特性の表面圧依存性を検討した。この化合物は、HBC を核として、2 本のドデシル鎖（疎水基）とフェニル基を介した 2 本のトリエチレングリコール（親水基）を有する。HBC-TEG は水面上で安定な単分子膜を形成することが明らかになり、また単分子膜内では HBC 部位は秩序よく配列したスリップスタック構造をとっていることも明らかにした。本実験での表面圧の範囲内では、このスリップスタック構造が維持されていることも分かった。さらに、単分子膜内で HBC 部位は水面の法線方向に対して $21.7 - 24.6^\circ$ 傾いて充填されていることが、XR 解析によって示され、また、HBC 部位の傾き角は表面圧に依らないことも明らかにした。低表面圧において、固体基板上に移行した単分子膜の AFM 観察からは、幅 20 nm の線状構造の存在が示され、単分子膜内には空隙もみられた。高い表面圧で移行した単分子膜では、その線状構造が寄せ集められるようにして単分子膜が形成され、ドメイン間に見られていた空隙も減少することが分かった。水面上単分子膜の GIXD 測定より、単分子膜内のドデシル鎖は、極角と方位角に傾きを持って充填されていることが示唆されたことから、AFM 画像と合わせて考えると、HBC-TEG は表面線状ミセルを形成していると推

察される。また、圧縮によって、ドメイン同士が接触する際、分子内のドデシル鎖が立ち上がるような配向変化を経ることが示唆された。HBC-TEG 膜に対する光電流の表面圧依存性を調べたところ、高い表面圧において、分子密度から推測した電流値よりも大きな電流量が観察された。これは圧縮に伴って、表面線状ミセルが部分的に接触し、面内に有効なキャリアパスが確保されたことに起因すると推察される。

第三章では、第二章で用いた HBC-TEG の HBC 部位と親水鎖間の連結部分であるフェニル基をアセチレン基に変えた化合物 (HBC-Ac-TEG) を用いて、単分子膜構造と光電流特性評価を行い、HBC-TEG 単分子膜に対するそれらと比較した。UV-vis スペクトルと FT-IR スペクトルから、HBC-Ac-TEG 分子は HBC-TEG 分子に比べて乱れた状態で単分子膜内に充填されていることが明らかになった。また、これらの単分子膜の XR 測定の結果より、HBC-Ac-TEG 単分子膜内の HBC 部位は水面の法線方向に対して大きく傾いた状態で充填されていることも明らかになった。一方、光電流測定の結果は、HBC-Ac-TEG 単分子膜に対しては、光照射による電流の発生が見られなかった。これは、HBC-Ac-TEG 分子の単分子膜内の充填構造が、電荷輸送機構であるホッピング伝導によって不利であったためと思われる。

第四章では、効率のよい光電変換素子を構築するためには、電子ドナーとアクセプターを共存させることが必須であり、これまでに用いた HBC-TEG 分子の親水鎖の片側あるいは両側末端に、アクセプターを付与した化合物 HBC-TEG-monoC₆₀、HBC-TEG-monoTNF、HBC-TEG-bisTNF を用いて、単分子膜構造と光電流特性を検討した。電子ドナー／アクセプター結合型 HBC 誘導体は、それらの単分子膜において HBC-TEG に比べて大きな分子占有面積を示した。また、UV-vis スペクトルから、電子ドナー／アクセプター結合型 HBC 誘導体単分子膜内の HBC 部位同士の相互作用はとて

も弱いことが明らかになった。XR 解析の結果も考慮すると、電子アクセプター部位が HBC 層に侵入している単分子膜構造が示唆された。これが HBC 構造体形成を阻んだ原因になっていると考えられる。これらの単分子膜に対しては、単分子膜内には電子ドナーとアクセプター部位が共存していることから、電荷分離が促され、HBC-TEG 膜よりも大きな光電流値が得られると期待されたが、実際には予想よりもかなり小さい値が観測された。本来、HBC 部位がスタックして形成する構造体がキャリアパスとして機能するはずであるが、ここでは電子アクセプター部位が HBC 層に侵入し、HBC 構造体の形成を阻害したため、効率のよりキャリア輸送が達成されなかったと思われる。

これまでの検討から、電子ドナー／アクセプターの共存と合わせて、それらの界面で発生した電荷キャリアを効率よく取り出すためのキャリアパス形成の重要性が示された。これらを踏まえて、第五章では、配列秩序性のよい膜を形成する HBC-TEG と、電子ドナー／アクセプター結合型誘導体の二成分混合膜を作製することを試みた。XR 解析と UV-vis スペクトルから、電子ドナー／アクセプター結合型誘導体の混合モル分率 X の減少に伴う混合単分子膜内の分子充填の秩序性の改善が見られた。これらの混合膜に対して、 X に依存した光電流発生量を調べたところ、 $X = 0.05 - 0.10$ 付近で電流値が最大になる傾向が見られた。最も大きな電流値が得られたのは、HBC-TEG-monoTNF と HBC-TEG の混合膜で、62.4 pA であった。これは HBC-TEG 単成分単分子膜に比べて約 27 倍も増大した値であった。この組成付近では、電子ドナーとアクセプター部位が共存することによる電荷分離促進効果と、HBC-TEG を混合したことによる HBC 層の配列性の向上によるキャリアパスの形成の両者が、バランスよく達成されたことに起因すると思われる。

謝辞

本論文を完成するにあたり、ご指導を賜り適切なるご助言をいただきました宇都宮大学准教授 飯村兼一先生に深甚の謝意を表します。

また、学位論文審査の労をお執りくださいました宇都宮大学教授 加藤紀弘先生、宇都宮大学教授 江川千佳司先生、宇都宮大学教授 鈴木昇先生、宇都宮大学准教授 大庭亨先生には、貴重なご助言と温かいご支援を賜りました。記して感謝申し上げます。

本学位論文で用いた一連の化合物群は、筑波大学准教授 山本洋平先生、東京工業大学教授 福島孝典先生に提供していただいたものです。山本洋平先生には、光電流測定のご指導を賜りましたこと、化合物や一連の実験に関して多くのことを学ばせていただきましたことを感謝申し上げます。深く、多くを学ばせていただき、終始丁寧なご指導を賜りました福島孝典先生に感謝申し上げます。また、本研究で使用する化合物提供のご支援を賜りました東京大学教授 相田卓三先生に深く感謝いたします。

本研究における水面上単分子膜の *in situ* X 線反射率測定は、高輝度光科学研究センター (JASRI) SPring-8 にて行われました (第二、三章：2009B1603、第四、五章：2010B1682)。測定に際しまして、JASRI 宇留賀朋哉博士、JASRI 寺田靖子博士、JASRI 豊川秀訓博士、京都大学 谷田肇特定准教授をはじめとする多くの方々の支援をいただきました。また、水面上単分子膜の *in situ* 微小入射角 X 線回折測定に関しまして、マックスプランク研究所 Gerald Brezesinski 教授、マックスプランク研究所 Cristina Stefaniu 博士の多大なご協力とご配慮にこの場を借りて深く感謝します。

宇都宮大学教授 (当時) 加藤貞二先生には、卒業論文のご指導を賜りましたこと、また、界面化学に関して多くのことを学ばせていただきましたこと、心より御礼申し上げます。また、学会活動を通して、ご意見・ご助言をいただいた多くの先生方に感謝申し上げます。

実験データの収集・議論に関し、惜しみない協力を行って下さった研究室の皆様に深く感謝致します。

最後に、論文をまとめるにあたり、暖かく見守ってくれた家族に心からの謝意を記します。